ÜBER REAKTIONEN AN LINEAREN SCHWEFEL-STICKSTOFF-HALOGEN-VERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Wolf Buckendahl
aus Rodewald

Göttingen 1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0072

ÜBER REAKTIONEN AN LINEAREN SCHWEFEL-STICKSTOFF-HALOGEN-VERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Wolf Buckendahl
aus Rodewald

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. A. Meller

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 1975

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. O. Glemser

danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stets großzügige Unterstützung.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1972 bis März 1975 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Schwefeldihalogenidimide als Ausgangsverbindungen	3
3. Reaktionen der Schwefeldichloridimide	14
3.1. Umsetzung mit $Hg[NS(O)F_2]_2$	14
3.2. Umsetzung mit $Hg(NSF_2)_2$	19
3.3. Umsetzung mit $(CH_3)_3SiNSO$	20
3.4. Umsetzung mit Silylaminen	23
3.5. Experimenteller Teil	26
3.6. Spektroskopischer Teil	35
4. Imidodisulfurylchlorid als Ausgangsverbindung	43
5. Reaktionen des Imidodisulfurylchlorids	45
5.1. Umsetzung mit Silylaminen	45
5.2. Umsetzung mit $(CH_3)_3SiNSO$	47
5.3. Umsetzung mit $Hg[NS(O)F_2]_2$	49
5.4. Umsetzung mit $Hg(NSF_2)_2$	50
5.5. Experimenteller Teil	51
5.6. Spektroskopischer Teil	56
6. Reaktionen des $HN[SO_2NS(O)F_2]_2$	58
6.2. Experimenteller Teil	60
6.3. Spektroskopischer Teil	62
7. Ausführung der Messungen	67
8. Zusammenfassung	68
9. Literaturverzeichnis	70

1. Einleitung

In den letzten 20 Jahren hat die Chemie der Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen einen großen Aufschwung genommen. Zahlreiche Übersichtsartikel[1-9] geben einen Einblick in die Entwicklung dieser Verbindungsklasse.

Durch die Umsetzung mit primären und sekundären Aminen läßt sich die Schwefel-Halogen-Bindung unter Neubildung einer Schwefel-Stickstoff-Bindung spalten.

Für die Einführung schwach basischer anorganischer oder organischer stickstoffhaltiger Reste eignet sich die Umsetzung der entsprechenden Halogenide mit Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen

(1)

oder mit N-silylierten Aminen

(2)

Bei einer Umsetzung nach Gl. (1) bevorzugt man die Chloride, da bei Fluoriden das entstehende Quecksilberfluorid häufig zu unübersichtlichen Reaktionen führt.
Die Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung wird durch ihre geringe Bindungsenergie (70 kcal/Mol) und die hohe Silicium- Chlor- bzw. Silicium-Fluor-Affinität begünstigt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, durch Umsetzung von linearen Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen mit Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen oder N-silylierten Aminen eine Verlängerung des Schwefel-Stickstoff-Gerüstes zu erreichen.

Als repräsentative Vertreter wurden für Reaktionen an Schwefel (IV)-Verbindungen die Schwefeldihalogenidimide und für Reaktionen an Schwefel (VI) - Verbindungen das Imidodisulfurylchlorid ausgewählt.

2. Schwefeldihalogenidimide als Ausgangsverbindungen

Die Reaktionen der Schwefeldihalogenidimide $R-N=SX_2$ lassen sich auf Grund des Vorhandenseins von mehreren reaktionsfähigen Zentren im 5 Reaktionstypen einteilen[10]:

a) Reaktion an der Gruppe R

b) Spaltung der Bindung R-N unter Übertragung der NSX_2-Gruppe

c) Reaktion der Schwefel-Stickstoff-Bindung; die Doppelbindung wird entweder zur Einfachbindung reduziert oder gespalten

d) Erhöhung der Oxidationszahl des Schwefels; Die N-S-Doppelbindung und die S-X-Bindung bleiben erhalten

e) Austausch des Substituenten X gegen andere Gruppen.

Im Einzelnen sind folgende Reaktionen bekannt:

zu a) Bildung des Isocyanato-dihalogenoschwefel-(IV)-Kations aus N- Fluorformyl-schwefeldihalogenidimid und Arsenpentafluorid[11]

(3) $C(O)F-N=SX_2 + AsF_5 \longrightarrow [O=C=N-SX_2]^+[AsF_6]^-$ (X=F,Cl)

Reaktion des CH_3-NSF_2 mit Chlor[12]

(4) $CH_3-NSF_2 + Cl_2 \xrightarrow[-\ HCl]{} CH_2Cl-NSF_2,\ CHCl_2-NSF_2, CF_3-NSCl_2$

Umsetzung von N-Alkyl-Schwefeldifluoridimiden mit SF_4

(5) $R\text{-}C(O)\text{-}NSF_2 + SF_4 \longrightarrow R\text{-}CF_2\text{-}NSF_2 + OSF_2$

(R= F[13], CF_3[14])

zu b) Spaltung der R-N-Bindung

Es ist eine Reihe von Reaktionen bekannt, bei denen die R-N-Bindung unter Erhalt der $-NSX_2$-Gruppe gespalten wird.

So reagiert $C(O)F\text{-}NSF_2$ mit Chlor in Gegenwart von Cäsiumfluorid nicht zum erwarteten $C(O)F\text{-}NSCl_2$ sondern unter Spaltung der C-N-Bindung zum $ClNSF_2$[15] (wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von $CsNSF_2$, das mit Chlor weiterreagiert)

(6) $C(O)F\text{-}NSF_2 + Cl_2 + 2\ CsF \longrightarrow ClNSF_2 + CsCl + CsOCF_3$

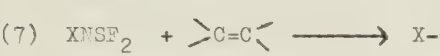
Dieselbe Reaktion ist auch vom $CF_3C(O)\text{-}NSF_2$ bekannt[14].

Durch Metallfluoride hingegen wird die C-N-Bindung im $C(O)F\text{-}NSF_2$ leicht gespalten. Bei der Reaktion mit HgF_2 entsteht $Hg(NSF_2)_2$,[16], mit AgF_2 bildet sich NSF_3[17].

Die Quecksilberverbindung selbst ist für weitere Spaltungsreaktionen geeignet. Bei der Umsetzung mit den Halogenen bilden sich die N-Halogen-schwefeldifluoridimide[16,18],

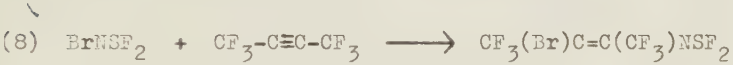
beim Erhitzen auf 110°C im Hochvakuum wird NSF abgespalten[16].

Die N-Halogen-Schwefeldifluoridimide lassen sich an Alkene[19-21]



(7) $XNSF_2 + \geq C{=}C \leq \longrightarrow X\text{-}C\text{-}C\text{-}NSF_2$ (X=Cl, Br)

und Alkine anlagern[22]

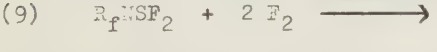


(8) $BrNSF_2 + CF_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}CF_3 \longrightarrow CF_3(Br)C{=}C(CF_3)NSF_2$

zu c) Reaktion der N-S-Doppelbindung

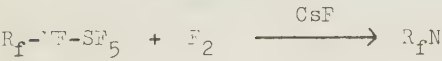
Es sind mehrere Reaktionen der N-S-Doppelbindung bekannt, bei denen allerdings die Doppelbindung nicht erhalten bleibt, sondern entweder zur Einfachbindung reduziert oder aber gespalten wird.

Die Perfluoralkyl-schwefeldifluoridimide reagieren mit Fluor in Gegenwart von Cäsiumfluorid[23,24] gemäß



(9) $R_fNSF_2 + 2\ F_2 \xrightarrow{CsF} R_f\text{-}NF\text{-}SF_5$

Mit weiterem Fluor erfolgt eine Spaltung der N-S-Bindung[23]



$R_f\text{-}NF\text{-}SF_5 + F_2 \xrightarrow{CsF} R_fNF_2 + SF_6$

Bei der Umsetzung von R_f-NSF_2 mit N_2F_4 wird die C-N-Bindung unter gleichzeitiger Oxidation des Schwefels gespalten[25)]

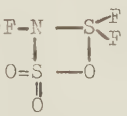
(10) $R_fNSF_2 + 3/2\ N_2F_4 \xrightarrow{h\nu} R_fF + SF_5NF_2 + 3/2\ N_2$

Bei der Reaktion von R_f-NSF_2 mit ClF hingegen wird die N=S-Bindung gespalten[26,27)]

(11) $R_fNSF_2 + 2ClF \longrightarrow R_fNCl_2 + SF_4$

Bei der Reaktion zwischen C(O)F-NSF_2 und SO_3 beobachtet man unterhalb von 0^oC die Bildung eines Festkörpers, der sich bei höheren Temperaturen unter Gasentwicklung verflüssigt. Als Reaktionsprodukte isoliert man SOF_2 und FSO_2OSO_2NCO[28)].

Der Primärschritt dieser Reaktion ist die Addition von SO_3 an die N-S-Doppelbindung unter Bildung eines Vierer-ringes

(12) C(O)F-NSF_2 + SO_3 ⟶ 

Bei höheren Temperaturen zerfällt das Addukt, und in einer Reihe von Folgereaktionen bilden sich die oben genannten Produkte.

zu d) Reaktionen am Schwefel unter Änderung der Oxidationszahl

Wenn die Reaktion nach Gl. 9) in Abwesenheit von Cäsiumfluorid durchgeführt wird, kann neben R_f-NF_2 und $R_f-NF-SF_5$ noch $R_f-N=SF_2=N-R_f$ als zusätzliches Reaktionsprodukt erhalten werden[23,29]

(13) $2\ R_fNSF_2 + 2F_2 \longrightarrow R_f-N=SF_2=N-R_f + SF_6$

Dasselbe Produkt wird auch durch Fluorierung von Schwefel (IV) diimiden erhalten[30]

(14) $R-N=S=N-R + F_2 \longrightarrow R-N=SF_2=N-R$

Bei Bestrahlung mit OF_2 werden Schwefel (IV) difluoridimide zu Schwefeloxiddifluoridimiden oxidiert[31]

(15) $R-NSF_2 + OF_2 \longrightarrow R-NS(O)F_2$ + weitere Produkte

zu e) Ersatz der Halogenatome

Der Ersatz der am Schwefel gebundenen Halogenatome ist die am häufigsten untersuchte Reaktion der Schwefeldihalogenidimide.

Die Überführung der Schwefeldifluoridimide in die Schwefeldichloridimide gelingt glatt unter Verwendung von PCl_5[14,22,32-35], $AlCl_3$[36] oder $SiCl_4$[33], z.B.

(16) $5\ C(O)F\text{-}NSF_2 + 2\ PCl_5 \longrightarrow 5\ C(O)F\text{-}NSCl_2 + 2PF_5$

Die umgekehrte Reaktion, die Umwandlung der Schwefeldichloridimide in die entsprechenden Fluoride, bietet erhebliche Schwierigkeiten. Bei der Verwendung von HF oder Natriumfluorid als Fluorierungsmittel erhält man nicht die erwarteten Produkte, sondern es tritt Spaltung des Moleküls ein[37]

(17) $ClSO_2\text{-}NSCl_2 + 5\ HF \longrightarrow FSO_2NH_2 + SF_4 + 3\ HCl$

(18) $ClSO_2\text{-}NSCl_2 + NaF \longrightarrow ClSO_2F + NSF$

Die Fluorierung gelingt nur durch Verwendung von AgF_2[35] oder von Cäsiumfluorid in Gegenwart von Chlor[38]

(19) $SF_5\text{-}NSCl_2 + 2\ AgF_2 \longrightarrow SF_5\text{-}NSF_2 + AgCl + 1/2\ Cl_2$

(20) $R\text{-}C(O)\text{-}NSCl_2 + CsF \xrightarrow{Cl_2} R\text{-}C(O)\text{-}NSF_2 + 2\ CsCl$

Durch Umsetzung von Schwefeldifluoridimiden mit primären Aminen bzw. N-silylierten Aminen gelangt man zur Klasse der Schwefel-(IV)-diimide

(21) $R\text{-}NSF_2 + 3\ R'NH_2 \longrightarrow R\text{-}N{=}S{=}N\text{-}R' + 2\ R'NH_2HF$ [39-41]

(22) $R\text{-}NSF_2 + \left[(CH_3)_3Si\right]_2NR' \longrightarrow R\text{-}N{=}S{=}N\text{-}R' + 2\ (CH_3)_3SiF$ [42]

Die Methode nach Gl.22) ist die elegantere, da das entstehende $(CH_3)_3SiF$ kaum zu Nebenreaktionen führt und zudem leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann, während nach Gl. (21) das entstehende HF einen zusätzlichen HF-Fänger notwendig macht.

Die Substitution eines einzelnen Fluoratoms gelingt durch die Umsetzung mit Perfluoralkenen[43] und Perfluoralkinen[44]

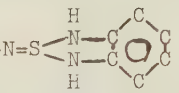
(23) $R_f\text{-}NSF_2 + \rangle C{=}C\langle \longrightarrow R_f\text{-}N{=}S\langle^{F}_{C\text{-}C\text{-}F}$

(24) $R_f\text{-}NSF_2 + -C{\equiv}C- \longrightarrow R_f\text{-}N{=}S\langle^{F}_{C{=}C\text{-}F}$

Durch Umsetzung mit Natriummethylat, Aminen und Phenyllithium lassen sich die Fluoratome in den Schwefeldifluoridimiden glatt substituieren:

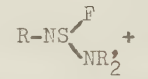
(25) $R\text{-}NSF_2 + 2\ NaOCH_3 \longrightarrow R\text{-}NS(OCH_3)_2 + 2\ NaF$ [42,45]

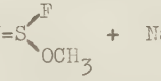
(26) $R\text{-}NSF_2 + 2[(CH_3)_3Si]NR'_2 \longrightarrow R\text{-}NS(NR'_2)_2 + 2\ (CH_3)_3SiF$ [42]

(27) $R\text{-}NSF_2 + C_6H_4(NH_2)_2 \longrightarrow$  $+ 2\ HF$ [45]

(28) $R\text{-}NSF_2 + 2\ LiC_6H_5 \longrightarrow R\text{-}NS(C_6H_5)_2 + 2\ LiF$ [42]

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen ist es möglich, nur ein Fluoratom durch eine NR_2- oder eine OR-Gruppe zu ersetzen

(29) $R\text{-}NSF_2 + (CH_3)_3Si\text{-}NR'_2 \longrightarrow$  $+ (CH_3)_3SiF$ [42,46]

(30) $R\text{-}NSF_2 + NaOCH_3 \longrightarrow$  $+ NaF$ [42]

Bei Aufbewahrung in Glasgefäßen zersetzen sich die Schwefeldifluoridimide unter Bildung von R-N=S=O-Verbindungen [41]

(31) $2\ R\text{-}NSF_2 + SiO_2 \longrightarrow 2\ R\text{-}N{=}S{=}O + SiF_4$

Zur Darstellung der Sulfinylimine aus Schwefeldichloridimiden bietet sich die Umsetzung mit Silberoxid an [36]

(32) $R\text{-}NSCl_2 + Ag_2O \longrightarrow R\text{-}N{=}S{=}O + 2\ AgCl$

Den Reaktionen der Schwefeldihalogenidimide lassen sich die Reaktionen der Thionylhalogenide gegenüberstellen. Die OSX_2-Gruppe ist isoelektronisch mit der $-NSX_2$-Gruppe, und aus dieser Verwandtschaft lassen sich viele übereinstimmende Reaktionen ableiten, die strukturellen Verhältnisse und die spektroskopischen Daten sind einander ähnlich. Da die Chemie der Thionylhalogenide im Allgemeinen besser erforscht ist, kann man bei Kenntnis ihrer Reaktionen Voraussagen über das chemische Verhalten der Schwefeldihalogenidimide machen. Allerdings sollte man stets berücksichtigen, daß die Derivate der Thionylhalogenide generell stabiler sind als die der $-NSX_2$-Verbindungen.

So reagiert OSF_2 mit Fluor in Gegenwart von Cäsiumfluorid analog Gl. (9)

(33) $OSF_2 + 2\ F_2 \xrightarrow{CsF} SF_5OF$ [47]

Am Platinkontakt verläuft die Reaktion vergleichbar mit Gl. (13)

(34) $OSF_2 + 2\ F_2 \xrightarrow{Pt} SO_2F_2 + SF_6$ [48-50]

Bei der Bestrahlung von Thionylfluorid mit OF_2 entstehen SO_2F_2 und OSF_4 (vgl. Gl. (15))

(35) $2\ OSF_2 + OF_2 \longrightarrow SO_2F_2 + OSF_4$ [51]

Die Reaktion von Thionylchlorid mit primären Aminen (vgl. Gl. (21)) und mit Silylaminen (Gl. (22)) ist ein bequemer Zugang zur Klasse der Sulfinylamine

(36) $OSCl_2 + 3\ RNH_2 \longrightarrow R-N=S=O + 2\ RNH_2 \cdot HCl$

(37) $OSCl_2 + [R_3Si]_2NR' \longrightarrow R-N=S=O + 2\ R_3SiCl$ [52]
($R=CH_3$)

Auch die Reaktion von OSF_2 mit Perfluoralkenen hat ihre Analogie in der Chemie der Schwefeldifluoridimide (Gl.(23))

(38) $OSF_2 + >C=C< \xrightarrow{CsF} O=S(F)-C-C-F$ [53]

Eine weitere Ähnlichkeit der Reaktionen besteht bei der Umsetzung mit sekundären Aminen bzw. Silylaminen (Gl. 26,29,30)

(39) $OSX_2 + 2\ (CH_3)_3SiNR_2 \longrightarrow R_2N-S(O)-NR_2 + 2\ (CH_3)_3SiX$
(R= F[54], Cl [55])

(40) $OSF_2 + 2\ R_2NH \longrightarrow R_2N\text{-}S(O)F + R_2NH\cdot HF$ [55]

(41) $OSX_2 + (CH_3)_3SiNR_2 \longrightarrow R_2N\text{-}S(O)X + (CH_3)_3SiX$

(X=F [54,56], Cl [57,58])

Da in der folgenden Arbeit die Schwefel-Halogen-Bindung mehrfach durch Verwendung von Metallderivaten gespalten werden soll, und im Interesse eines homogenen Reaktionsschemas werden die Substitutionsreaktionen ohne Ausnahme an Schwefeldichloridimiden durchgeführt.

3. Reaktionen der Schwefeldichloridimide

3.1. Umsetzung mit $Hg[NS(O)F_2]_2$

In der Literatur sind bereits mehrere Reaktionen beschrieben worden, die demonstrieren, daß eine Quecksilber-Stickstoff-Bindung leicht durch Elementhalogenide gespalten werden kann

$$(42)\text{-Hg-N}\lessgtr + 2\ \text{R-Cl} \longrightarrow 2\ \text{R-N}\lessgtr + HgCl_2$$

Als besonders geeignet für diese Reaktionen haben sich die entsprechenden Chloride erwiesen, während bei Verwendung der Fluoride das entstehende Quecksilberfluorid leicht zu unübersichtlichen Nebenreaktionen führen kann.

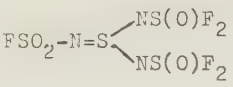
Unter Anwendung dieses Reaktionsprinzipes ist es möglich, durch den Einsatz von $Hg[NS(O)F_2]_2$ die $NS(O)F_2$-Gruppe zu übertragen und auf diesem Weg Verbindungen zu synthetisieren, deren Darstellung auf dem konventionellen Weg (Umsetzung von primären Aminen mit OSF_4) bislang wegen der mangelnden Reaktivität oder der Nichtexistenz des betreffenden Amids nicht gelungen ist [59-63].

Durch die Umsetzung der Quecksilberverbindung mit Schwefeldichloridimiden ist es möglich, eine definierte

Kettenverlängerung des Schwefel-Stickstoffgerüstes zu erreichen.

Bei der Umsetzung von N-Fluorsulfuryl-schwefeldichloridimid mit Quecksilber-bis-schwefeloxiddifluoridimid werden beide Chloratome der $NSCl_2$-Gruppe glatt durch $NS(O)F_2$-Reste ersetzt gemäß

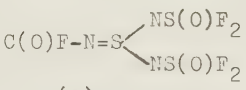
(43) $Hg[NS(O)F_2]_2 + FSO_2NSCl_2 \longrightarrow HgCl_2 +$



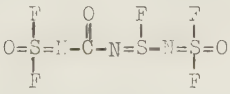
(1)

Bei der entsprechenden Reaktion des N-Fluorformyl-schwefeldichloridimids konnte das N-Fluorformyl-S,S-bis(schwefeloxiddifluoridimid)schwefel(IV)imid (2) gemäß

(44) $Hg[NS(O)F_2]_2 + C(O)F\text{-}NSCl_2 \longrightarrow HgCl_2 +$



(2)



(3)

nicht erhalten werden. ^{19}NMR und Massenspektrum zeigen, daß sich das zu erwartende Primärprodukt (2) zu

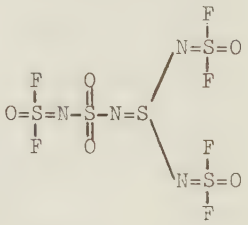
N-(Schwefeloxiddifluoridimido-formyl)-S-(schwefeloxid-difluoridimido)-schwefel(IV)monofluoridimid (3) umlagert.

Beide Produkte sind gelbe, hydrolyseunempfindliche Flüssigkeiten, die sich unzersetzt destillieren lassen.

Da die Chloratome relativ leicht substituiert werden konnten und die entstehenden Produkte sehr stabil sind, sollte versucht werden, noch eine weitere $NS(O)F_2$-Gruppe einzuführen und das Schwefel-Stickstoff-Gerüst noch mehr zu verlängern. Für diese Reaktion bieten sich die beiden bisher eingesetzten Schwefeldichloridimide an, da bei ihnen noch ein Fluoratom des Restes R durch ein Chloratom ersetzt werden kann.

N-Chlorsulfonyl-schwefeldichloridimid reagiert glatt mit Quecksilber-bis-schwefeloxiddifluoridimid nach

(45) $\frac{3}{2}Hg[NS(O)F_2]_2 + ClSO_2NSCl_2 \longrightarrow 3/2\ HgCl_2 +$



(4)

Das entstandene N-(Schwefeloxiddifluoridimido-sulfonyl)-S,S-bis-(schwefeloxiddifluoridimid)schwefel(IV)imid (4)

zeigt dieselbe Stabilität wie die Verbindungen (1) und (3).

Bei der Reaktion des N-Chlorformyl-schwefeldichloridimids

(46) $3/2\ Hg[NS(O)F_2]_2 + C(O)Cl\text{-}NSCl_2 \longrightarrow 3/2\ HgCl_2 +$

$$+\ O{=}S(F)(F){=}N\text{-}C(=O)\text{-}N{=}S\langle NS(O)F_2,\ NS(O)F_2 \qquad (5)$$

konnte das N-(Schwefeloxiddifluoridimido-formyl)-S,S-bis-(schwefeloxiddifluoridimid)schwefel(IV)imid (5) nicht isoliert werden. Stattdessen blieb die Reaktion trotz eines Überschusses an $Hg[NS(O)F_2]_2$ auf einer früheren Stufe stehen,und es konnte nur Verbindung (3) erhalten werden.

Durch Umsetzung mit einem halben Äquivalent $Hg[NS(O)F_2]_2$ sollte es möglich sein, nur ein Chloratom der $NSCl_2$-Gruppe zu ersetzen

(47) $R\text{-}NSCl_2 + 1/2[Hg\ NS(O)F_2]_2 \longrightarrow 1/2\ HgCl_2 +$

$$+\ R\text{-}N{=}S\langle F,\ NS(O)F_2$$

Die entsprechende Reaktion von NSF_2-Verbindungen mit silylierten Aminen führt laut Gl. (29) zum monosubstituierten Produkt.

Bei einer Umsetzung nach Gl. (47) ist besonders die Reaktion des $C(O)F\text{-}NSCl_2$ interessant, da hierbei zwei Produkte entstehen können

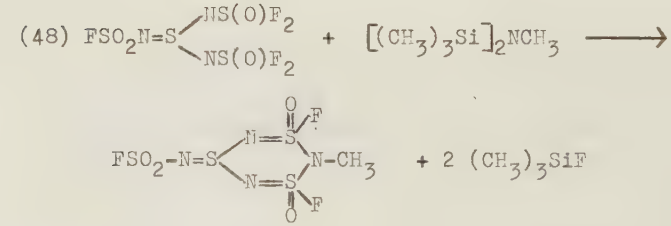
a) das Schwefel-substituierte Produkt

b) das Kohlenstoff-substituierte Produkt (vgl. Gl.44)

Für die Entstehung eines Produktes nach b) gibt es zwei mögliche Reaktionswege. Entweder bildet sich primär das Schwefel-substituierte Produkt, das sich anschließend umlagert, oder aber es erfolgt Angriff am $C(O)F\text{-}NSCl_2$ in der Isocyanatform (s. Gl. 3) unter Substitution am Kohlenstoff, und anschließend findet ein Fluor-Chlor-Austausch am Schwefel statt.

Sowohl bei der Reaktion des FSO_2NSCl_2 als auch des $C(O)FNSCl_2$ ließen sich die monosubstituierten Verbindungen nicht fassen, sondern es bildeten sich stets die disubstituierten Produkte gemäß Gl. (43) und (44), wobei der entsprechende Anteil der nicht umgesetzten $NSCl_2$-Verbindung zurückgewonnen werden konnte.

Aufgrund ihrer Konstitution bietet sich die Verbindung (1) zu Ringschlußreaktionen an, wobei ein neues Ringsystem erhalten werden kann



Im allgemeinen ist die Substitution eines Fluoratoms in einer $NS(O)F_2$-Gruppe nur schwer durchzuführen. Bei dieser Reaktion setzten sich die Reaktionspartner schon unter milden Bedingungen miteinander um, der erwartete Ring konnte aber nicht isoliert werden, sondern es wurden nur Produkte wie S_4N_4, $S_3N_2O_2$, S_8 und FSO_2-N_3S_3 (s. unter 3.3) nachgewiesen,die gegebenenfalls aus dem Zerfall des Ringes stammen.

3.2. Umsetzung mit $Hg[NSF_2]_2$

Bei der Umsetzung der Schwefeldichloridimide mit Quecksilber-bis-schwefeldifluoridimid war zu erwarten, daß die Reaktion infolge der größeren Reaktivität des $Hg[NSF_2]_2$ leichter verlaufen sollte als bei der $NS(O)F_2$-Verbindung.

Läßt man FSO_2NSCl_2 mit $Hg[NSF_2]_2$ reagieren gemäß

(49) FSO_2-$NSCl_2 + Hg[NSF_2]_2 \longrightarrow HgCl_2 + FSO_2N{=}S\begin{matrix}NSF_2\\NSF_2\end{matrix}$

läßt sich das Substitutionsprodukt nicht isolieren. Während der Reaktion bei 0^oC laufen Kolben und Rückflußkühler blauschwarz an, und neben $HgCl_2$ läßt sich nur FSO_2NSF_2 nachweisen.

Die Reaktion bleibt demnach nicht auf der gewünschten Stufe stehen, sondern läuft sofort weiter

zu FSO_2NSF_2 und NSF

(50) $FSO_2NS(NSF_2)_2 \longrightarrow FSO_2NSF_2 + 2(NSF)_x$

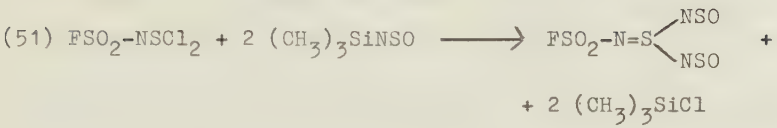
Das intensiv gefärbte Produkt, das je nach Polymerisationsgrad in verschiedenen Farben auftreten kann, ist oft bei Reaktionen von NSF_2-Verbindungen zu beobachten. Seine Stabilität ist dafür verantwortlich, daß sich viele $R-NSF_2$-Verbindungen unter NSF-Abspaltung in die entsprechenden R-F-Verbindungen umwandeln [16,34,64].

Bei der Reaktion von $C(O)F-NSCl_2$ mit $Hg[NSF_2]_2$ war derselbe Reaktionsablauf zu beobachten. Auch hier war das $C(O)F-NS(NSF_2)_2$ nicht beständig, sondern es bildete sich unter NSF-Abspaltung $C(O)FNSF_2$.

3.3. Umsetzung mit $(CH_3)_3SiNSO$

Setzt man Thionylchlorid mit Trimethylsilylsulfinylamin um, so erhält man $S_3N_2O_2$ anstatt des erhofften $OS(NSO)_2$. Es war nun interessant, welche Produkte bei der Übertragung dieser Reaktion auf das $NSCl_2$-System entstehen würden. Es ist bekannt, daß -N=S=O-Gruppen miteinander leicht unter SO_2-Abspaltung zur -N=S=N-Gruppierung reagieren. Auf Grund dieser Reaktivität sind bisher erst wenige Verbindungen mit zwei oder mehr geminalen NSO-Gruppen bekannt [65].

Bei einem Reaktionsverlauf nach

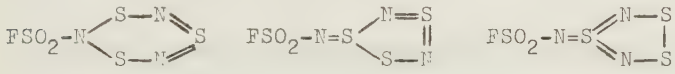


(51) $FSO_2\text{-}NSCl_2 + 2\ (CH_3)_3SiNSO \longrightarrow FSO_2\text{-}N{=}S(NSO)_2 + 2\ (CH_3)_3SiCl$

ist zu erwarten, daß das entstandene Produkt relativ instabil sein wird und sich durch Reaktion an der NSO-Gruppe stabilisiert.

Bei der Umsetzung von FSO_2NSCl_2 mit $(CH_3)_3SiNSO$ in Methylenchlorid beobachtet man zunächst nur eine Verfärbung der Lösung. Nach ca. 2 Stunden läuft eine heftige Reaktion ab, und das Reaktionsgemisch erhitzt sich stark. (Vermutlich erfolgt an dieser Stelle die erwartete Stabilisierung). Aus dem viskosen Gemisch läßt sich ein Festkörper isolieren, dem nach Analyse, Massenspektrum und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $FSO_2\text{-}N_3S_3$ zukommt. Als weitere Produkte können S_4N_4 , $S_3N_2O_2$ und S_4N_2 identifiziert werden.

Für die Verbindung $FSO_2\text{-}N_3S_3$ können mehrere Strukturvorschläge gemacht werden:

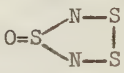


(a) (b) (c)

Die Auswertung von Massen-, NMR - und IR-Spektrum erbringt

keine eindeutige Aussage über die Struktur des Ringes, auf Grund des IR-Spektrums kann die Struktur (c) wegen des Fehlens der Frequenzen für die -N=S(=N-)-N- Gruppierung ausgeschlossen werden. Ein Raman-Spektrum konnte wegen Fluoreszenz nicht aufgenommen werden. Eine endgültige Klärung kann nur eine Röntgenstrukturanalyse erbringen.

Bei den bislang bekanntgewordenen Vertretern der Verbindungsklasse $R\text{-}N_3S_3$ (R= OPF_2 [66], $P_3N_3F_5$ [67] und $CF_3C(O)$ [68]) halten die Autoren die Strukturformel (a) für wahrscheinlicher. Zur Struktur (b) wurde kürzlich die entsprechende Thionylverbindung



dargestellt [69], allerdings machen die Autoren keine Angaben über die Bindungsverhältnisse im Molekül. Vom Reaktionsweg her ist der Ring (b) wahrscheinlich, da das $FSO_2\text{-}N{=}S$-Gerüst erhalten bleibt: Im Anschluß an eine Reaktion nach Gl. (51) erfolgt in unübersichtlicher Reaktion durch SO_2-Abspaltung, Einschub von Schwefel und ungeklärte Redoxreaktionen die Bildung des Ringsystems.

Die entsprechende Umsetzung des $C(O)F\text{-}NSCl_2$ führt nicht zum erhofften Produkt $C(O)F\text{-}N_3S_3$, sondern es konnten nur Zerfallsprodukte wie S_8, S_4N_4, $S_3N_2O_2$ und $C(O)F_2$ nachgewiesen werden.

3.4. Umsetzungen mit Silylaminen

Vom Thionylchlorid ist bekannt, daß es mit Verbindungen des Typs $[(CH_3)_3Si]_2NR$ glatt zu den entsprechenden R-NSO-Verbindungen reagiert [52] (Gl.37).

Führt man diese Reaktion mit Schwefeldifluoridimiden durch, erhält man das erwartete Schwefel(IV)diimid gemäß Gl.(22) nur in einer Ausbeute von 8% [42], während die Ausbeuten bei den sonstigen Substitutionsreaktionen an Schwefeldifluoridimiden beträchtlich höher liegen. Für dieses abweichende Verhalten kann man zwei Erklärungen finden:

a) Das Produkt ist mit dem Lösungsmittel CCl_4 flüchtig.

b) Es entstehen in Nebenreaktionen Verbindungen der Art $R-N=S[NCH_3Si(CH_3)_3]_2$ bzw. deren Folgeprodukte.

Durch Verwendung eines tiefersiedenden Lösungsmittels (Methylenchlorid) und Untersuchung des Rückstandes sollte Aufschluß über den Verlauf der Reaktion erhalten werden.

FSO_2NSCl_2 reagiert bei -30°C glatt mit $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$.

Werden beide Komponenten im Verhältnis 1:1 eingesetzt, ist kein Produkt isolierbar. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein zähflüssiger, nicht destillierbarer oder sublimierbarer Rückstand.

Werden pro Äquivalent FSO_2NSCl_2 zwei Äquivalente des Amins eingesetzt, erhält man einen farblosen, kristallinen Festkörper, der sich unzersetzt destillieren läßt. Laut Analyse, Massen-, IR- und NMR-Spektrum handelt es sich um $SO_2(NHSiR_3)(NCH_3SiR_3)$. Zusätzlich zur Spaltung der S-Cl-Bindung hat also noch eine Spaltung der S-F-Bindung in der Fluorsulfonyl-Gruppe stattgefunden. Über den genauen Bildungsmechanismus, besonders über das Zustandekommen der N-H-Bindung, lassen sich keine Aussagen machen.

Es handelt sich hier um das erste gemischte silylierte Sulfamidderivat. Bislang sind erst die Verbindungen $SO_2(NHSiR_3)_2$ [70] und $SO_2(NR'SiR_3)_2$ [71] ($R=CH_3$) bekannt, nicht die gemischten Derivate.

Der Rückstand der Destillation wurde einer Kurzwegdestillation unterworfen. Hierbei fielen bei 0,01Torr und 110°C mehrere Tropfen einer gelblichen Flüssigkeit an, die das Glas nicht benetzten. Laut Massenspektrum handelte es sich neben $SO_2(NHSiR_3)(NCH_3SiR_3)$ um $FSO_2\text{-}N{=}S\left[NCH_3SiR_3\right]_2$ ($R=CH_3$). Mehrere Versuche, die Ausbeute dieser Reaktion zu vergrößern und die Verbindung FSO_2NSR_2 rein zu isolieren, führten nicht zum Erfolg. Bei allen Reaktionen konnte die Bildung von $FSO_2\text{-}N{=}S{=}N\text{-}CH_3$ nicht beobachtet werden.

Setzt man FSO_2NSCl_2 mit $[Si(CH_3)_3]_2N$-Na um, erhält man in einer sehr heftigen Reaktion ein viskoses Gemisch, aus dem einige Tropfen einer Flüssigkeit abdestilliert werden können. Neben einigen anderen, nicht identifizierbaren Komponenten enthalten sie FSO_2-N=S=N-$Si(CH_3)_3$, FSO_2-N=S=N-SO_2F und FSO_2-N=S=N-SO_2-$NSCl_2$. Die Verbindungen konnten nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Die Bildung des Schwefeldichloridimids kann man sich so vorstellen, daß im Anschluß an eine Reaktion nach Gleichung (22) eine weitere Umsetzung mit einem Molekül FSO_2NSCl_2 stattfindet, wobei die S-F-Bindung gespalten wird

(52) FSO_2-N=S=N-SiR_3 + FSO_2-$NSCl_2$ ⟶
FSO_2-N=S=N-SO_2-$NSCl_2$ + R_3SiF (R=CH_3)

Alle Versuche, diese als Ausgangssubstanzen für weitere Reaktionen interessanten Verbindungen rein und in größerer Ausbeute zu isolieren, führten nicht zum gewünschten Ergebnis.

Der Destillationsrückstand wurde einer Kurzwegdestillation unterworfen, bei der neben den oben genannten Verbindungen in der Hauptsache FSO_2-N=S$[N(SiR_3)_2]_2$ (R=CH_3) erhalten wurde. Auch hier erfolgte die Identifizierung nur massenspektrometrisch, eine Trennung des Gemischs war wegen der geringen Ausbeute nicht möglich.

3.5. Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in gut getrockneten, heiß zusammengesetzten Apparaturen unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Ausgangsverbindungen $Hg[NS(O)F_2]_2$ [62,72], FSO_2NSCl_2 [73], $C(O)FNSCl_2$ [32], $ClSO_2NSCl_2$ [37], $C(O)ClNSCl_2$ [32], $[(CH_3)_3Si]_2N\text{-}CH_3$ [74], $Hg[NSF_2]_2$ [16], $(CH_3)_3SiNSO$ [75], und $[(CH_3)_3Si]_2N\text{-}Na$ [76] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

(a) Darstellung von $FSO_2NS[NS(O)F_2]_2$ (1)

In einem 250ml 2-Halskolben, versehen mit Rückflußkühler und nachgeschalteter Schutzfalle, werden zu einer Suspension von 11g (0,0275 Mol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ in 100ml trockenem Methylenchlorid unter Rühren bei Raumtemperatur 5,0 g (25 mMol) FSO_2NSCl_2 getropft. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wird noch 12 Std. gerührt. Das entstandene $HgCl_2$ wird unter Stickstoff abfiltriert, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen und die verbleibende Lösung fraktioniert destilliert. $HgCl_2$ löst sich als kovalente Verbindung recht gut in organischen Lösungsmitteln und läßt sich sublimieren. Das entstandene Produkt ist also trotz Filtration und Destillation noch mit $HgCl_2$ verunreinigt. Die Trennung erfolgt durch Zentrifugieren. Es werden 4,0g reines (1)

erhalten. Sdp. = 60°C/0,1 Torr, Ausbeute 4,0 g (49 %).

Analyse

$F_5N_3O_4S_4$ (329,3)

Ber. :	F 28,85	N 12,76	S 38,90
Gef. :	F 28,8	N 12,8	S 38,9

Massenspektrum : m/e

329	Molekülion (M^+)	2 %	70	SF_2^+	17 %
310	$(M-F)^+$	1 %	67	SOF^+	100 %
229	$(M-NSOF_2)^+$	90 %	65	NSF^+	5 %
165	$NS(F)NSOF_2^+$	6 %	64	SO_2^+	11 %
146	$NS(NSOF_2)^+$	6 %	51	SF^+	16 %
100	$NSOF_2^+$	10 %	48	SO^+	85 %
86	SOF_2^+	20 %	46	NS^+	100 %
83	FSO_2^+	22 %			

(b) Darstellung von $F_2(O)SN-C(O)-NS(F)NS(O)F_2$ (3)

Die Reaktion von 9,0 g (22,5 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ mit 3,6 g (22mMol) $FC(O)NSCl_2$ ergibt unter den Bedingungen wie bei (a) 4,5 g reines (3).

Siedepunkt = 60°C / 1 Torr , Ausbeute 70 %

Analyse

$CF_5N_3O_3S_3$ (293,2)

Ber. : C 4.10 F 32.40 N 14.33 S 32.80

Gef. : C 4.2 F 32.4 N 14.4 S 32.7

Massenspektrum (m/e)

293	Molekülion M^+	2 %	86	OSF_2^+	8 %
274	$(M-F)^+$	2 %	70	SF_2^+	20 %
212	$(M-NSOF)^+$	2 %	67	SOF^+	50 %
193	$(M-NSOF_2)^+$	20 %	65	NSF^+	13 %
146	$NS(NSOF_2)^+$	12 %	51	SF^+	9 %
128	$CO(NSOF_2)^+$	100 %	48	SO^+	10 %
112	$C(NSOF_2)^+$	14 %	47	$C(O)F^+$	3 %
101	$HNSOF_2^+$	8 %	46	NS^+	43 %
100	$NSOF_2^+$	3 %	44	CO_2^+	12 %
93	$FC(O)NS^+$	3 %	42	$C(O)N^+$	10 %

(c) Darstellung von $F_2(O)SN\text{-}SO_2\text{-}NS[NS(O)F_2]_2$ (4)

Die Reaktionsführung erfolgt wie unter (a). Es werden 6,1 g (28 mMol) $ClSO_2NSCl_2$ zu 17 g (42,5 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ in 100ml Methylenchlorid getropft.

Siedepunkt : 94°C/0,01 Torr Ausbeute 4 g (35 %)

Analyse

$F_6N_4O_5S_5$ (410,33)

Ber. : F 27.78 N 13.65 S 39.07

Gef. : F 26.9 N 13.4 S 37.1

Massenspektrum (m/e)

410	Molekülion M^+	24 %	83	FSO_2^+	5 %
329	$(M-NSOF)^+$	7 %	70	SF_2^+	29 %
310	$(M-NSOF_2)^+$	100 %	67	SOF^+	82 %
229	$FSO_2NSNSOF_2^+$	6 %	65	NSF^+	8 %
165	$NS(F)NSOF_2^+$	9 %	64	SO_2^+	17 %
146	$NSNSOF_2^+$	11 %	51	SF^+	12 %
101	$HNSOF_2^+$	7 %	48	SO^+	67 %
100	$NSOF_2^+$	4 %	46	NS^+	100 %
86	SOF_2^+	24 %			

(d) Versuch zur Darstellung von $F_2(O)SN-C(O)-NS[NS(O)F_2]_2$

Der Reaktionsverlauf ist wie unter (a). Es wurden 3,3 g (18,5 mMol) $ClC(O)NSCl_2$ mit 12 g (30mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ umgesetzt. Da die Reaktion stark exotherm ist, muß mit Eiskühlung gearbeitet werden. Die Aufarbeitung ergibt 2,5 g $F_2(O)SN-C(O)-NS(F)NS(O)F_2$ (8,5 mMol ≙ 46 %)

(e) Reaktion von $FSO_2NS[NS(O)F_2]_2$ mit $[(CH_3)_3Si]_2N\text{-}CH_3$

In einem 250 ml 2-Halskolben mit Rückflußkühler und nachgeschalteter Schutzfalle werden zu 6,6 g (20 mMol) $FSO_2NS[NS(O)F_2]_2$ in 30 ml CCl_4 unter Rühren bei Raumtemperatur 3,5 g (20 mMol) $[(CH_3)_3Si]_2N\text{-}CH_3$ in 10 ml CCl_4 getropft. Die Lösung verfärbt sich von Gelb nach Rot. Leichte Erwärmung. Das Gemisch wird noch 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende feste Rückstand sublimiert (0,05 Torr, 80°C Ölbadtemperatur). Das gelbe Sublimat besteht neben $S_3N_2O_2$ zum größten Teil aus $FSO_2\text{-}N_3S_3$ (s. Teil 3.3). Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst. Im NMR-Spektrum läßt sich kein Fluorsignal beobachten. In der Schutzfalle sammeln sich 1,5 g $(CH_3)_3SiF$. Die Ausbeute an $S_3N_2O_2$und $FSO_2\text{-}N_3S_3$ beträgt 2,3 g.

(f)Reaktionen mit $Hg[NSF_2]_2$

In einem 100 ml 2-Halskolben mit Rückflußkühler und P_2O_5-Trockenrohr werden bei Raumtemperatur zu 19 g (47,5 mMol) $Hg[NSF_2]_2$ in 80 ml Methylenchlorid 10 g (50 mMol) FSO_2NSCl_2 getropft. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Das Gemisch wird noch 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion laufen Kolben und Kühler durch Zersetzungsprodukte blau-

schwarz an. Anschließend wird das Quecksilberchlorid unter Stickstoff abfiltriert, das Lösungsmittel wird bei reduziertem Druck abgezogen und die verbleibende Lösung fraktioniert destilliert. Es werden 5,2 g (33,5 mMol) FSO_2NSF_2 erhalten.

Unter denselben Bedingungen wie oben werden zu einer Suspension von 28 g (70 mMol) $Hg[NSF_2]_2$ in 100 ml CH_2Cl_2 11 g (67,5 mMol) $C(O)FNSCl_2$ getropft. Die Aufarbeitung ergibt 4 g (30 mMol) $C(O)FNSF_2$.

(g) Darstellung von $FSO_2-N_3S_3$

In einer typischen Reaktion werden in einem 250ml-2-Halskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler mit P_2O_5-Trockenrohr 18 g (90 mMol) FSO_2NSCl_2 in 100 ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur langsam 26 g (192 mMol) $(CH_3)_3SiNSO$ zugetropft. Die Farbe der Lösung schlägt von Gelb nach Rot um. Nach ca. 1 Stunde setzt eine sehr exotherme Reaktion ein, die das Methylenchlorid stark sieden läßt. Die anschließend schwarzgefärbte Lösung wird noch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei reduziertem Druck abgezogen und der zähflüssige Rückstand bei 0,05 Torr und 55°C Ölbadtemperatur sublimiert. Es werden 6,2 g schwarz (dunkelrot ?) gefärbtes, sehr weiches Rohprodukt erhalten.

Das Sublimat wird mit Äther gewaschen und aus Methylenchlorid umkristallisiert. Nochmalige Sublimation ergibt das FSO_2-N_3S_3 als gelben, kristallinen Festkörper.
Ausbeute : 4,6 g (20,8 mMol) (22%) Fp. : 73°C

Molekulargewicht : ber. 221,27 gef. 242 (in CH_2Cl_2)

Analyse $FN_3O_2S_4$ (221,27)
Ber. : F 8.58 N 18.99 S 57.96
Gef. : F 6.8 N 19.3 S 57.2

Massenspektrum (m/e)

221	Molekülion M^+	31 %	80	SO_2NH_2?	10 %
175	$(M-NS)^+$	4 %	78	S_2N^+	40 %
156	$SO_2N_2S_2^+$	3 %	67	SOF^+	7 %
138	$S_3N_3^+$	1 %	64	SO_2^+	14 %
110	S_3N^+	2 %	48	SO^+	28 %
92	$S_2N_2^+$	12 %	46	NS^+	100 %
83	FSO_2^+	3 %	32	S^+	34 %

(h) Reaktion von FSO_2NSCl_2 mit $[(CH_3)_3Si]_2N$-CH_3

In einem 250 ml 2-Halskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler mit P_2O_5-Trockenrohr werden 17,5 g (100 mMol) $[(CH_3)_3Si]_2N$-CH_3 in 50 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und auf -30°C gekühlt. Dann werden 10 g(50 mMol) FSO_2NSCl_2 zugetropft.

Die Farbe der Lösung schlägt von Gelb nach Rot um. Das Gemisch wird noch 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen. Der Rückstand wird bei einer Ölbadtemperatur von 80°C und 1Torr sublimiert. Dreimalige Sublimation ergibt 2,7 g (10 mMol ≙ 10 % Ausbeute) $SO_2(NHSiR_3)(NCH_3SiR_3)$ ($R=CH_3$). Die Verbindung ist ein farbloser Festkörper, löslich in CH_2Cl_2 und C_6H_6, der sich unzersetzt bei reduziertem Druck destillieren läßt.

Ausbeute : 10 % Fp. : 67°C Kp. : 89°C/0,01 Torr

Analyse $C_7H_{22}N_2O_2SSi_2$ (254,50)

Ber. : C 33.04 H 8.71 N 11.01 S 12.60

Gef. : C 31.8 H 8.5 N 11.3 S 12.5

Massenspektrum (m/e)

254 Molekülion M^+	10 %	88 $NHSi(CH_3)_3$	14 %
239 $(M-CH_3)^+$	100 %	75	22 %
224 $(M- 2\ CH_3)^+$	9 %	73 $(CH_3)_3Si^+$	30 %
220	7 %	64 SO_2^+	8 %
215	6 %	59 $HSi(CH_3)_2^+$	18 %
209 $(M- 3\ CH_3)^+$	9 %	48 SO^+	8 %
160 $N\ Si(CH_3)_3\ _2^+$	3 %	46 NS^+	6 %
147 $(R_3SiOSiR_3-CH_3)^+$	42 %	45 $(CH_3)_2NH^+$	19 %
146 $(N(SiR_3)_2-CH_2)^+$	40 %	43 CH_3Si^+	9 %
119 $(CH_3)_3SiNS^+$	3 %	30 $NHCH_3^+$	17 %

Der Rückstand der Sublimation wird bei 110°C und 0,01 Torr einer Kurzwegdestillation unterworfen. Es fallen mehrere Tropfen einer gelben Flüssigkeit an. Neben den charakteristischen Abbauprodukten des $SO_2(NHSiR_3)(NCH_3SiR_3)$ lassen sich einige Bruchstücke der Verbindung $FSO_2-N=S(NCH_3SiR_3)_2$ (R=CH_3) zuordnen: 333 M^+ (0,2%), 314 $(M-F)^+$ (2%), 299 $(M-F-CH_3)^+$ (3%). Im ^{19}F-NMR-Spektrum kann man bei -63,3 ppm ein Signal beobachten, das der FSO_2-Gruppe zugeschrieben werden kann.

(i) Reaktion von FSO_2NSCl_2 mit $[(CH_3)_3Si]_2N-Na$

In einem 250 ml 2-Halskolben mit Magnetrührer und mit P_2O_5-Trockenrohr versehenem Rückflußkühler werden 17 g (93 mMol) N-Natrium-bis-trimethylsilylamin in 50ml Aether vorgelegt . Unter Kühlung auf -30°C werden 19 g (95 mMol) FSO_2NSCl_2 zugetropft. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Dann wird noch 48 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das NaCl unter Stickstoff abfiltriert.Eine Destillation bei 0,05 Torr und 120°C erbringt wenige Tropfen einer gelben Flüssigkeit. Im Massenspektrum kann man auf Grund der Bruchstücke die Verbindungen $FSO_2-N=S=N-SO_2F$, $FSO_2-N=S=N-Si(CH_3)_3$ und $FSO_2-N=S=N-SO_2-NSCl_2$ identifizieren (letztere durch ihren für zwei Chloratome charakteristischen Molekülpeak).

Der Rückstand wird bei 0,01 Torr und 140°C Badtemperatur

einer Kurzwegdestillation unterworfen. Es werden einige Tröpfchen einer Flüssigkeit erhalten. Neben den oben genannten Verbindungen besteht sie in der Hauptsache aus $FSO_2-N=S[N(SiR_3)_2]_2$ ($R=CH_3$). Das Massenspektrum zeigt folgende charakteristischen Bruchstücke:
449 M^+ (3%), 434 $(M-CH_3)^+$ (7%), 376 $(M-SiR_3)^+$ (4%), 366 $(M-FSO_2)^+$ (6%), 289 $(M-N\,SiR_3{}_2)^+$ (27%), 99 $FSO_2NH_2^+$ (100%), 83 FSO_2^+ (54%), 64 SO_2^+ (63%).

3.6. Spektroskopischer Teil

Zur weiteren Charakterisierung der dargestellten Verbindungen werden die IR- und NMR-Spektren herangezogen.
Bei den IR-Spektren wird die Intensität der Banden mit sst= sehr stark, st= stark, m= mittel, s= schwach und sh=Schulter bezeichnet.
Die chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren werden für ^1H gegen $(CH_3)_4Si$ und für ^{19}F gegen $CFCl_3$ als externe Standards bei 35°C vermessen.

IR-Spektren

$FSO_2N=S[NS(O)F_2]_2$

1395 sst, 1230 sh, 1180 st, 1145 st, 1080 st, 1020 m, 860 st, 805 st, 735 m, 670 s, 610 s, 595 m, 545 s, 495 s, 455m.
Eine eindeutige Zuordnung der Banden kann nicht erfolgen.

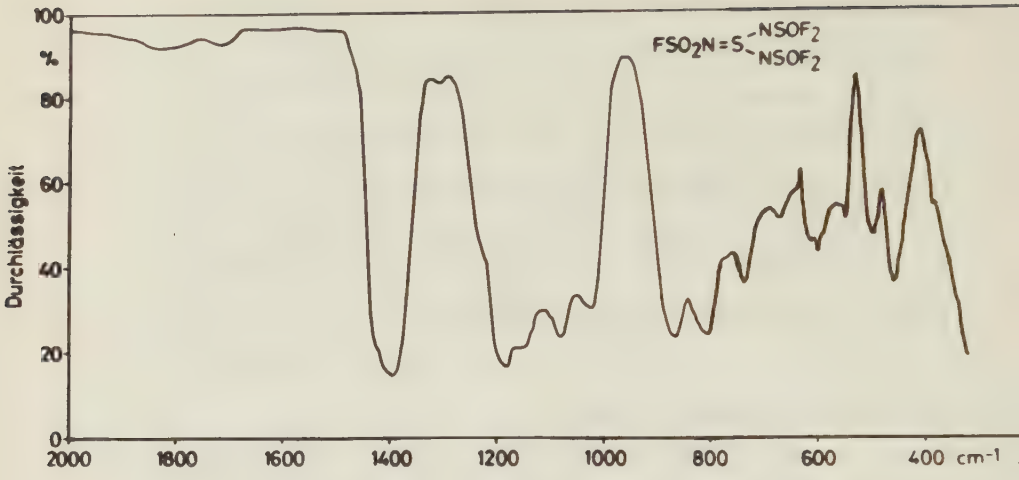


Abb. 1 : IR-Spektrum von FSO_2-N=S[NS(O)F_2]$_2$

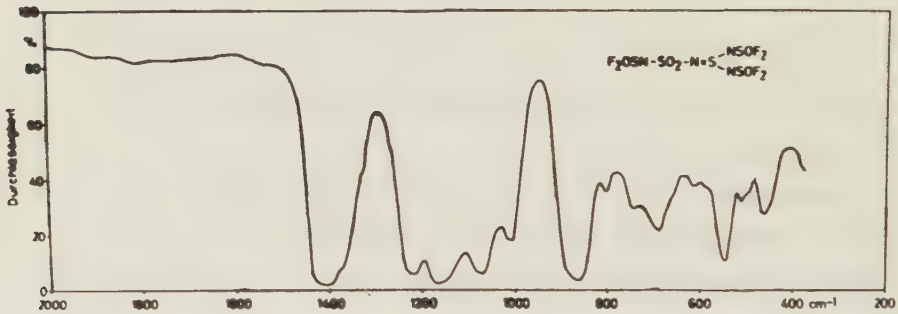


Abb. 2 : IR-Spektrum von F_2(O)SN-SO_2-N=S[NS(O)F_2]$_2$

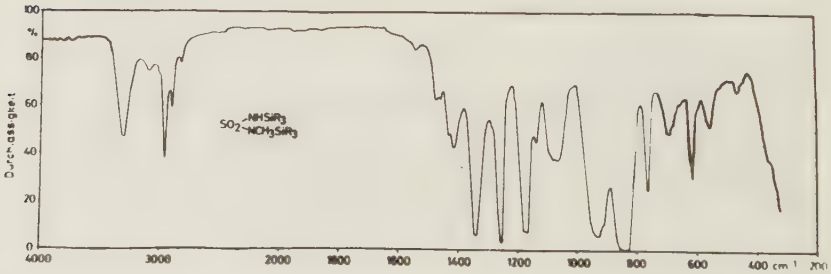


Abb. 3 : IR-Spektrum von SO_2[NHSi(CH_3)$_3$][NCH_3Si(CH_3)$_3$]

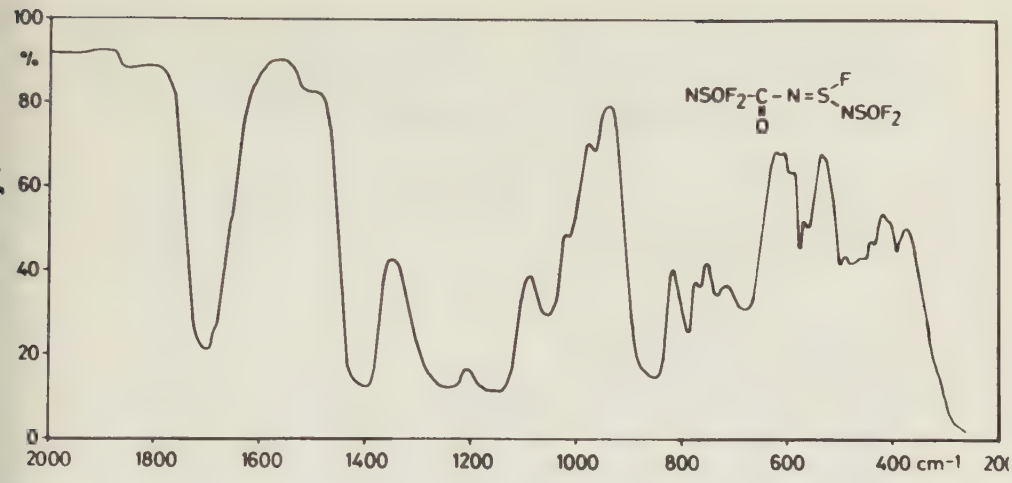


Abb. 4 : IR-Spektrum von $F_2(O)SN\text{-}C(O)\text{-}N{=}S(F)NS(O)F_2$

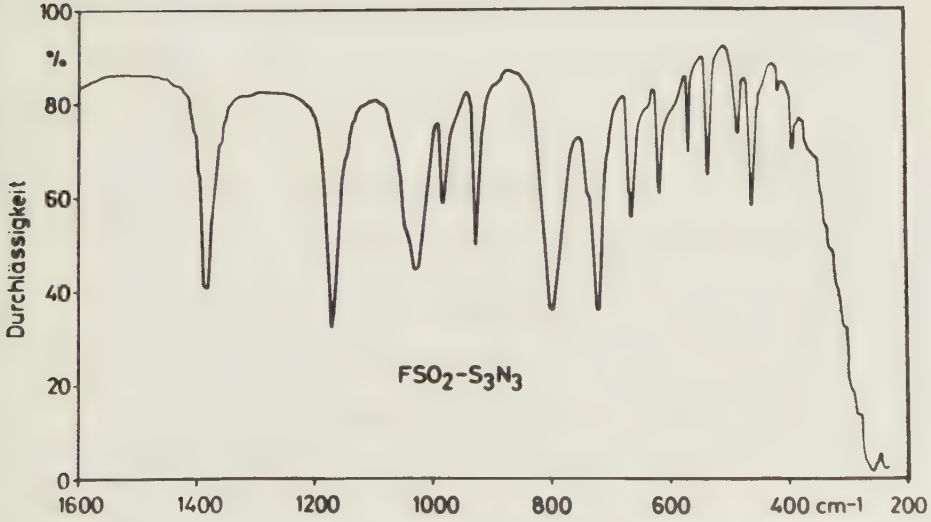


Abb. 5 : IR-Spektrum von $FSO_2\text{-}N_3S_3$

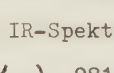
$F_2(O)SN\text{-}C(O)\text{-}N{=}S(F)NS(O)F_2$

1700 sst (ν_{CO}), 1400 sst (ν_{as} NSO), 1240 sst (ν_{s} NSO), 1150 sst ($\nu_{S=N}$), 850 st (ν_{as} SF_2), 785 m (ν_{s} SF_2), 730 s (ν_{SF})
Weitere Banden bei 1055 m, 680 m, 580 m, 565 s, 500 m, 480 m, 450 m, 430 s, 390 m.

$F_2(O)SN\text{-}SO_2\text{-}N{=}S[NS(O)F_2]_2$

1405 sst, 1370 sh, 1325 sh, 1215 st, 1165 sst, 1070 st, 1010 m, 860 sst, 800 s, 740 s, 685 m, 615 s, 545 st, 510 s, 460 m.
Eine eindeutige Zuordnung kann wegen möglicher Kopplung und Überlagerung der Banden nicht erfolgen. Allein im Erwartungsbereich der N=S-, NSO- und SO_2-Schwingungen können 7 Banden auftreten, im Bereich der N-S-Schwingung 3 Banden.

$FSO_2\text{-}N_3S_3$

Die Substanz wurde als KBr-Pressling und als Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten vermessen.
1385 st , 1380 st, 1170 st, 1045 sh, 1030 st, 985 m, 930 m, 800st (ν_{SF}), 735 sh, 720 st, 670 m, 665 m, 615 m, 570 m, 535 m, 485 m, 460 m, 415 s, 390 m.
Zum Vergleich: IR-Spektrum des  69)
1181 m, 1125 sst (ν_{SO}), 981 st, 910 st, 734 st, 663 st, 583 m.

$SO_2[NHSi(CH_3)_3][NCH_3Si(CH_3)_3]$

IR-Spektrum aufgenommen als KBr-Pressling

	Versuchsweise Zuordnung
3310 st	ν_{NH}
3100 s	ν_{CH}
2960 st	
2900 s	
2820 s	
1540 s	δ_{NH}
1470 s	
1430 s	$\delta_{as\ CH_2}$
1410 m	
1340 sst	$\nu_{as\ SO_2}$
1255 sst	$\delta_{s\ CH_2}$
1165 sst	$\nu_{s\ SO_2}$
1060 m	
930 sst	
840 sst	$\delta_{as\ SiCH}$
760 st	$\delta_{s\ SiCH}$
690 m	$\nu_{as\ SiC}$
610 st	$\nu_{s\ SiC}$
550 m	ν_{SiN}
460 s	

NMR-Spektren

$FSO_2N=S[NS(O)F_2]_2$

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt für die $NS(O)F_2$-Gruppen AB-Struktur, die durch das F-Atom der FSO_2-Gruppe zu Dubletts aufgespalten wird.

δ_{F_A} = -52,9 ppm, δ_{F_B} = -52,3 ppm, δ_{F_X} = -60,8 ppm

$^2J_{AB}$ = 213 Hz, $J_{AX} = J_{BX}$ = 1,2 Hz, $J/\nu_0\delta$ = 4,54

Das Signal der FSO_2-Gruppe wird durch die 4 Fluoratome der $NS(O)F_2$-Gruppen zu einem Quintett aufgespalten. Da die Zahl der Bindungen zwischen den Fluoratomen der $NS(O)F_2$- und der FSO_2-Gruppen für eine Spin-Spin-Wechselwirkung zu groß ist, ist eine Raumkoppelung zu vermuten.

$F_2(O)SN-C(O)-N=S(F)NS(O)F_2$

Das Spektrum weist für die $S(F)NS(O)F_2$-Gruppe eine ABX-Struktur auf.

δ_{F_A} = -52,4 ppm, δ_{F_B} = -50,7 ppm, δ_{F_X} = -30,3 ppm

$^2J_{AB}$ = 197,5 Hz, $^4J_{AX}$ = 5,8 Hz, $^4J_{BX}$ = 6,8 Hz

$J/\nu_0\delta$ = 1,34

Für die $C-NS(O)F_2$-Gruppe beobachtet man das erwartete Singulett bei δ = -46,0 ppm.

$F_2(O)SN-SO_2-N=S\ NS(O)F_2$ 2

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt für die $N=S[NS(O)F_2]_2$-Gruppe AB-Struktur.

δ_{F_A} = -52,4 ppm, δ_{F_B} = -51,7 ppm, $^2J_{AB}$ = 210 Hz

$J/\nu_o\delta = 5,25$

Für die SO_2-$NS(O)F_2$-Gruppe erhält man das erwartete Singulett bei -45,9 ppm.

$FSO_2-N_3S_3$

Das ^{19}F-NMR-Spektrum einer 20 % Lösung in CH_2Cl_2 zeigt ein Singulett bei -64,2 ppm.

$SO_2\ NHSi(CH_3)_3\ \ NCH_3Si(CH_3)_3$

Das ^1H-NMR-Spektrum zeigt für eine 30 % Lösung in CH_2Cl_2 die erwarteten Singuletts:

^1H (SiR_3) = -0,28 ppm

^1H (SiR_3) = -0,35 ppm

^1H ($N-CH_3$)= -2,7 ppm

4. Imidodisulfurylchlorid als Ausgangsverbindung

Imidodisulfurylchlorid oder Imidobisschwefelsäurechlorid kann auf verschiedenen Wegen synthetisiert werden.

a) Reaktion von Harnstoff mit Chlorsulfonsäure [77]

(53) $3\ ClSO_3H + OC(NH_2)_2 \longrightarrow HN(SO_2Cl)_2 + (NH_4)HSO_4 + HCl + CO_2$

Die Ausbeute der Reaktion an $HN(SO_2Cl)_2$ beträgt nur 4 %.

b) Da Reaktion a) über die Zwischenstufe von intermediär gebildetem Chlorsulfonylisocyanat verläuft, kann man $(ClSO_2)_2NH$ durch die Reaktion von $ClSO_2NCO$ mit Chlorsulfonsäure darstellen [78]

(54) $ClSO_2NCO + ClSO_3H \longrightarrow \left[ClSO_2NH\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}SO_2Cl\right] \xrightarrow{-\ CO_2} (ClSO_2)_2NH$

Die Ausbeute dieser Reaktion liegt bei 70 %.

c) Präparativ am bedeutungsvollsten ist die Reaktion von $ClSO_2NPCl_3$ (dargestellt aus Amidosulfonsäure und Phosphorpentachlorid) mit Chlorsulfonsäure [77,79]

(55) $HOSO_2NH_2 + PCl_5 \longrightarrow ClSO_2NPCl_3 + POCl_3 + 3\ HCl$

(56) $ClSO_2NPCl_3 + ClSO_3H \longrightarrow (ClSO_2)_2NH + POCl_3$

Die Ausbeute dieser Reaktion liegt bei 80 %.

Imidodisulfurylchlorid ist eine farblose, kristalline Substanz, die bei 37°C schmilzt. Sie läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren und löst sich in zahlreichen inerten organischen Lösungsmitteln (C_6H_6, CH_2Cl_2).

$(ClSO_2)_2NH$ besitzt zwei reaktionsfähige Zentren: die S-Cl-Bindung und die N-H-Bindung.

Die meisten der bislang durchgeführten Reaktionen hatten den Ersatz des Wasserstoffatoms durch andere Reste zum Ziel. So ist bislang die Umsetzung mit PCl_5 [80,81] und S_4N_3Cl [82] gelungen.

(57) $(ClSO_2)_2NH + PCl_5 \longrightarrow [PCl_4]^+[N(SO_2Cl)_2]^-$

(58) $(ClSO_2)_2NH + S_4N_3Cl \xrightarrow[-HCl]{} S_4N_3\,N(SO_2Cl)_2$

Zur Einführung der CH_3-Gruppe scheint die Umsetzung mit Diazomethan geeignet zu sein [83,84]

(59) $H\text{-}N(SO_2NH_2)_2 + CH_2N_2 \xrightarrow[-\,N_2]{} CH_3\text{-}N(SO_2NH_2)_2$

An Substitutionsreaktionen an der S-Cl-Bindung sind bereits bekannt die Umsetzung mit NH_3 [77], Aminen [85], $SO_2(NH_2)_2$ [86] und $(CH_3)_3SiNSNSi(CH_3)_3$ [87].

(60) $(ClSO_2)_2NH + 3\ NH_3 \longrightarrow NH_4^+[NH_2\text{-}SO_2\text{-}\bar{N}\text{-}SO_2\text{-}NH_2] \longrightarrow$

$\longrightarrow HN(SO_2NH_2)_2$

(61) $(ClSO_2)_2NH + 4HN(CH_3)_2 \longrightarrow HN[SO_2N(CH_3)_2]_2 + 2HN(CH_3)_2 \cdot HCl$

(62) $3\ (ClSO_2)_2NH + 3\ SO_2(NH_2)_2 \longrightarrow (SO_2NH)_6 + 6\ HCl$

(63) $(ClSO_2)_2NH + R_3SiN{=}S{=}NSiR_3 \longrightarrow HN\langle SO_2{-}N \rangle S + 2R_3SiCl$ $(R{=}CH_3)$

Die Darstellung perfluorierter Derivate ist nicht direkt möglich, sondern verläuft auf folgendem Weg [84]

(64) $R_fSO_2N(Na)SiR_3 + R_fSO_2F \longrightarrow (R_fSO_2)_2NNa + R_3SiF$

$\downarrow$

$(R_fSO_2)_2NH \quad (R{=}CH_3)$

Im folgenden soll versucht werden, die S-Cl-Bindung unter Erhalt der N-H-Bindung zu spalten.

5. Reaktionen des Imidodisulfurylchlorid

5.1. Umsetzungen mit N-silylierten Aminen

Die Umsetzung von $(ClSO_2)_2NH$ mit Aminen nach Gl.(61) gestaltet sich schwierig, da das entstehende Aminhydrochlorid schwer von den Alkylderivaten des Imidodisulfamids getrennt werden kann.

Eine elegante Variante des Reaktionsprinzips ist die Verwendung von N-silylierten Aminen. Das entstehende $(CH_3)_3SiCl$ ist stabil, führt kaum zu Nebenreaktionen und läßt sich durch seine Flüchtigkeit leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen.

Die Umsetzung mit N-silylierten Aminen verläuft gemäß

$$(65)\quad (ClSO_2)_2NH + 2\,(R_3Si)_nNR_{3-n} \longrightarrow HN\left[SO_2NR_{3-n}(SiR_3)_{n-1}\right]_2 + 2R_3SiCl \quad (R=CH_3)$$

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Umsetzung von $(ClSO_2)_2NH$ mit Aminen [85] nur bei tiefen Reaktionstemperaturen zum entsprechenden Produkt führt, bei Raumtemperatur tritt Zerfall des Moleküls unter Bildung alkylierter Sulfamidderivate ein:

$$(66)\quad (ClSO_2)_2NH + 5\,(CH_3)_2NH \longrightarrow SO_2(NR_2) + R_2NSO_2NH_2 + 2\,R_2NH\cdot HCl$$

Deshalb wurde die Reaktion sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Reaktion zwischen $(ClSO_2)_2NH$ und $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ führt bei -60°C in Methylenchlorid als Lösungsmittel zum gewünschten Produkt $HN\left[SO_2N(CH_3)_2\right]_2$ Die Literaturangaben [85]

konnten bestätigt werden.

Wird die stark exotherme Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, tritt Zerfall des Moleküls unter Bildung von $ClSO_2N(CH_3)_2$ und $SO_2[N(CH_3)_2]_2$ ein.

Bei der Reaktion mit $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ bilden sich bei Raumtemperatur in einer exothermen Reaktion die Zerfallsprodukte $SO_2(NHCH_3)_2$ und $SO_2[NCH_3Si(CH_3)_3][NHSi(CH_3)_3]$ (s.unter 3.4.). Auch bei -60°C entsteht nur das silylierte Sulfamid, nicht das für weitere Umsetzungen interessante $HN[SO_2NCH_3Si(CH_3)_3]_2$.

Die Umsetzung mit $[(CH_3)_3Si]_2NC_6H_5$ verläuft stark exotherm. Nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte läßt sich nur $SO_2(NHC_6H_5)_2$ isolieren.

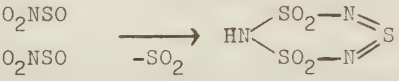
Über den Bildungsmechanismus der Sulfamidderivate können mit dem vorliegenden Material noch keine Aussagen gemacht werden.

5.2. Umsetzung mit $(CH_3)_3SiNSO$

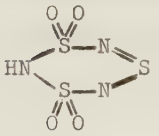
Imidodisulfurylchlorid setzt sich mit 2 Äquivalenten $(CH_3)_3SiNSO$ um gemäß

(67) $HN(SO_2Cl)_2 + 2\ (CH_3)_3SiNSO \longrightarrow H\text{-}N(SO_2NSO)(SO_2NSO) + 2\ (CH_3)_3SiCl$

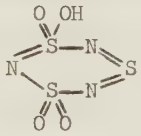
Nach dem bereits in 3.3. diskutierten Problem der Stabilität zweier geminaler NSO-Gruppen sind auch hier die NSO-Gruppen wenig beständig und stabilisieren sich unter SO_2-Abspaltung nach

(68) 

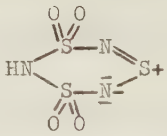
Führt man die Reaktion bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 durch, erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels eine dunkle, hochviskose Flüssigkeit. Durch leichte Pyrolyse (Erwärmen im Vakuum auf 60°C) läßt sich ein gelber, kristalliner Festkörper der Zusammensetzung $HN_3O_4S_3$ isolieren. Für diese Substanz können außer der wahrscheinlichen Struktur (a) noch folgende Strukturen (b) und (c) vorgeschlagen werden:



(a)



(b)



(c)

Im ^{1}H-NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei -6,8 ppm erhalten, im IR-Spektrum tritt im Erwartungsbereich der OH- und NH-Schwingungen ein breites Signal mit Maximum bei 3260 cm^{-1} auf, so daß die Struktur (b) nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, auch in polaren wie CH_2Cl_2 und CH_3CN deutet auf eine Beteiligung der Struktur (c) hin.

Eine endgültige Entscheidung über die Konstitution des Ringes kann mit dem vorliegenden Datenmaterial nicht getroffen werden.

Die Substanz bildet gelbe, quadratische Kristalle, Fp. 143 °C (Zersetzung), und spaltet sehr leicht SO_2 ab. Sie reagiert lebhaft mit Wasser und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nur gering löslich.

Der Versuch, das Tetraphenylphosphoniumsalz darzustellen, scheiterte wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung.

Dieselbe Verbindung wurde gleichzeitig und unabhängig durch Reaktion von $(ClSO_2)_2NH$ mit $(CH_3)_3SiNSNSi(CH_3)_3$ dargestellt [87]. Allerdings liegt bei dieser Art der Umsetzung die Ausbeute erheblich niedriger (7 % gegenüber 92% hier).

5.3. Umsetzung mit $Hg[NS(O)F_2]_2$

Die Reaktion von $(ClSO_2)_2NH$ mit $Hg[NS(O)F_2]_2$ führt bei Raumtemperatur in einer glatten Reaktion zum gewünschten Produkt

(69) $HN(SO_2Cl)_2 + Hg[NS(O)F_2]_2 \longrightarrow H\text{-}N(SO_2\text{-}NS(O)F_2)(SO_2\text{-}NS(O)F_2) + HgCl_2$

Auch hier gilt das in 5.1. Gesagte zur Zerfallstendenz der $HN(SO_2R)_2$-Verbindungen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs läßt sich als Vorlauf in 10% Ausbeute (bezogen auf die eingesetzten Ausgangsverbindungen) noch $SO_2(NSOF_2)_2$ isolieren. (Diese Verbindung wurde zur gleichen Zeit durch Umsetzung von $SO_2(NPCl_3)(NSOF_2)$mit OSF_4 in 7% Ausbeute dargestellt [88]. Die angegebenen Daten konnten bestätigt werden.)

Dieselbe Reaktion läßt sich auch mit $(CH_3)_3SiNSO)F_2$ durchführen.Da die Reaktionsfähigkeit der Si-N-Bindung geringer ist als die der Hg-N-Bindung, muß hier bei höheren Temperaturen gearbeitet werden, was die Ausbeute an $SO_2(NSOF_2)_2$ auf 28% erhöht.

$HN(SO_2NSOF_2)_2$ ist eine gelbliche, hydrolysebeständige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Die chemische Verschiebung des Protons von - 6,8 ppm deutet darauf hin, daß sich die Verbindung wie eine mittelstarke Säure verhält.

5.4. Umsetzung mit $Hg(NSF_2)_2$

Die Umsetzung von $(ClSO_2)_2NH$ mit $Hg(NSF_2)_2$ verläuft ähnlich wie bei 3.2. Auch hier ist die Verbindung $HN(SO_2NSF_2)_2$ nicht stabil, sondern geht unter NSF-Abspaltung in $HN(SO_2F)_2$ über.

Wie man an diesen Beispielen sehen kann, kann man unter gewissen Bedingungen eine S-Cl-Bindung durch Umsetzung mit $Hg(NSF_2)_2$ in eine S-F-Bindung überführen. Eine allgemeine Untersuchung der Anwendungsmöglichkeit steht noch aus.

Eine ähnliche Reaktion ist die Umsetzung von $ClNSF_2$ mit $(C_6H_5)_2PH$. Sie liefert in guten Ausbeuten $(C_6H_5)_2PF_3$ [89].

5.5. Experimenteller Teil

$(ClSO_2)_2NH$ wurde durch Reaktion von $ClSO_2NPCl_3$ mit $ClSO_3H$ dargestellt.

(a) Reaktion von $(ClSO_2)_2NH$ mit $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$

In einem mit Magnetrührer und Rückflußkühler versehenem 250 ml 2-Halskolben werden 21,4g (100 mMol) $(ClSO_2)_2NH$ in 100 ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter Kühlung auf -60°C werden 24 g (205 mMol) $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ langsam zugetropft. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion wird noch 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird das verbleibende Rohprodukt aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute : 83 % Fp. : 131°C

Die angegebenen Daten [85] konnten bestätigt werden.

Die gleiche Reaktion wie oben wird ohne Anlegen eines Kühlbades wiederholt. Die Umsetzung verläuft stark exotherm, die Lösung färbt sich gelb. Es wird noch 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann wird das Methylenchlorid abgezogen. Der ölige Rückstand wird bei reduziertem Druck destilliert und liefert $ClSO_2N(CH_3)_2$.

Ausbeute : 6 g (20 %) $Kp_{0,6}$: 35°C

Die Daten stimmen mit den angegebenen überein [90].

Der Destillationsrückstand wird aus Methylenchlorid umkristallisiert und ergibt $SO_2[N(CH_3)_2]_2$.

Ausbeute : 15g(48%) Fp= 71°C

Die angegeben Daten konnten bestätigt werden [91].

(b) Reaktion mit $[(CH_3)_3Si]_2N\text{-}CH_3$

21,4 g (100 mMol) $(ClSO_2)_2NH$ werden in 100 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und auf -60°C gekühlt. Dann werden langsam 35 g (200 mMol) $[(CH_3)_3Si]_2N\text{-}CH_3$ zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei reduziertem Druck abgezogen. Sublimation des Rückstandes bei 80°C und 1 Torr ergibt $SO_2[NHSi(CH_3)_3][NCH_3Si(CH_3)_3]$.

(Charakterisierung s.S 33)

Ausbeute : 14 g(27% Ausbeute bez. auf $(CH_3)_3Si)_2NCH_3$)

Dieselbe Reaktion wird ohne äußere Kühlung wiederholt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 8 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich

beim Kochen gelb. Dann wird der entstandene Niederschlag unter Stickstoff abfiltriert und aus Methylenchlorid umkristallisiert. Er wird als $SO_2(NHCH_3)_2$ identifiziert. Die angegebenen Daten stimmen mit den erhaltenen überein.
Ausbeute : 4g(14%) Fp. : 97°C
Das Filtrat wird eigeengt und der Rückstand bei vermindertem Druck sublimiert. Der erhaltene Festkörper ist $SO_2[NHSi(CH_3)_3][NCH_3Si(CH_3)_3]$(s.o.).
Ausbeute : 7 g (16%)

(c) Reaktion mit $[(CH_3)_3Si]_2N-C_6H_5$

Zu einer Lösung von 7 g(33 mMol) $(ClSO_2)_2NH$ in 100 ml Benzol werden 16,4 g (69 mMol) $[(CH_3)_3Si]_2N-C_6H_5$ unter Eiskühlung getropft. Die Lösung wird noch 18 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert und als $SO_2(NHC_6H_5)_2$ identifiziert. Die erhaltenen Daten stimmen mit den angegebenen überein [92].
Ausbeute : 6 g(18%) Fp. : 111°C

(d) Reaktion mit $(CH_3)_3SiNSO$

Zu einer Lösung von 42 g (196 mMol) $HN(SO_2Cl)_2$ in 100ml Methylenchlorid werden 54 g (400 mMol) $(CH_3)_3SiNSO$ getropft. Während der leicht exothermen Reaktion verfärbt sich die Lösung von Farblos über Gelb nach Rot. Während des Rührens bei Raumtemperatur erfolgt bald die Bildung von 2 Phasen: die obere ist rotgelb, die untere

dunkelbraun. Das Gemisch wird 18 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann werden die leichtflüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur abgezogen. Anschließend wird der dunkle, ölige Rückstand 2Std. bei 1 Torr auf 60°C erwärmt. Der gebildete kristalline Festkörper wird aus CH_2Cl_2 umkristallisiert.

Ausbeute : 37 g (92 %) Fp. : 143°C (Zers.)

Analyse : $HN_3O_4S_3$ (203,21)

Ber. : N 20.68 S 47.33

Gef. : N 20.6 S 47.5

Massenspektrum (m/e)

203	Molekülion M^+	26 %	48	SO^+	77 %
125	$(M-SO_2N)^+$	67 %	46	NS^+	100 %
80	$SO_2NH_2^+$	58 %	32	S^+	30 %
64	SO_2^+	92 %	30	NO^+	14 %
63	$HNSO^+$	51 %			

(e) Reaktion mit $Hg[NS(O)F_2]_2$

Zu einer Suspension von 34 g (85 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ in 100 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren langsam 18 g (84 mMol) $(ClSO_2)_2NH$ in 40 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wird noch 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird das $HgCl_2$ unter Stickstoff abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und die verbleibende Flüssigkeit

fraktioniert destilliert.

Fraktion 1: $Kp._{0,4}$= 38°C, Ausbeute : 2,5 g

Die Substanz wurde als $SO_2(NSOF_2)_2$ identifiziert. Die angegebenen Daten [88] konnten bestätigt werden.

Fraktion 2 : $Kp._{0,4}$: 85°C, Ausbeute : 9 g (30 %)

Identifiziert als $HN(SO_2\text{-}NSOF_2)_2$.

Analyse : $HF_4N_3O_6S_4$ (343,27)

Ber. : H 0.29 F 22.14 N 12.24 S 37.36

Gef. : H 0.3 F 22.5 N 11.5 S 35.9

Massenspektrum (m/e)

343	Molekülion M^+	0,9%	83	FSO_2^+	17 %
264	$SO_2(NSOF_2)_2^+$	23 %	82		44 %
243	$(M\text{-}NSOF_2)^+$	4 %	80	$SO_2NH_2^+$	24 %
179	$HN\text{-}SO_2\text{-}NSOF_2^+$	18 %	70	SF_2^+	17 %
164	$SO_2\text{-}NSOF_2^+$	100 %	67	SOF^+	55 %
148	$SO\text{-}NSOF_2^+$	6 %	64	SO_2^+	48 %
101	$HNSOF_2^+$	59 %	51	SF^+	17 %
100	$NSOF_2^+$	20 %	48	SO^+	48 %
86	SOF_2^+	14 %	46	NS^+	38 %

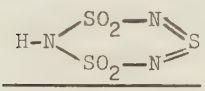
(f) Reaktion mit $Hg(NSF_2)_2$

Zu einer Suspension von 36,8 g (100 mMol) $Hg(NSF_2)_2$ in 100 ml Methylenchlorid werden bei Raumtemperatur 21,4 g (100 mMol) $HN(SO_2Cl)_2$ getropft. Die farblose Lösung färbt sich schnell schwarz. Die Innenseite von Reaktionskolben und Rückflußkühler färbt sich grünlich.

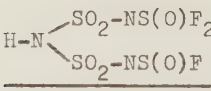
Das Reaktionsgemisch wird noch 18 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann wird das $HgCl_2$ unter Stickstoff abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Durch fraktionierte Destillation des Rückstandes lassen sich 8 g (43,7 %) $(FSO_2)_2NH$ erhalten.

5.6. Spektroskopischer Teil

IR-Spektren



Das Spektrum wurde im Bereich von 4000-1350 cm^{-1} als Kel-F-Verreibung vermessen, im Bereich von 1350-200 cm^{-1} als Nujol-Verreibung.
3260 st (ν_{NH}), 1400 sh, 1365 sst, 1310 m, 1297 m, 1200 s, 1164 sst, 1108 st, 1075 st, 1045 sh, 960s, 897 m, 850 st, 830 m, 810 m, 710 sst, 640 sst, 580 st, 536 sst, 497 st, 442 st, 370 cm^{-1} sh.
Eine eindeutige Zuordnung der Banden kann nicht vorgenommen werden.



3310 sst (ν_{NH}), 1410 st, 1320 sst, 1220 st, 1180 st, 1140 sst, 1075 st, 940 s, 875 sst, 850 s, 790 s, 710 s, 690 m, 640 s, 595 st, 555 s, 532 st, 445 m, 387 cm^{-1} s.
Die Banden im Bereich von 1100 bis 1410 cm^{-1} können den SO_2- und N=S=O-Schwingungen zugeordnet werden.

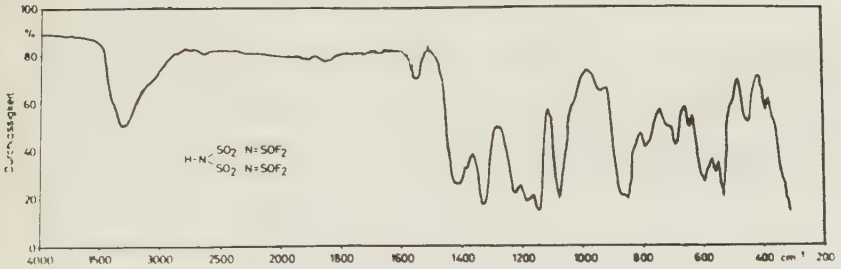


Abb. 8 : IR-Spektrum von $HN[SO_2\text{-}NS(O)F_2]_2$

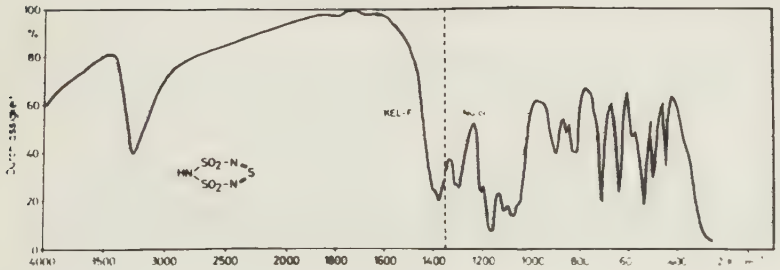
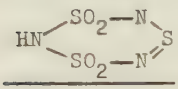


Abb. 9 : IR-Spektrum von $HN(SO_2\text{—}N{=}S)(SO_2\text{—}N)$

NMR-Spektren



Singulett bei -6,8 ppm

$HN(SO_2NSOF_2)_2$

^1H-NMR : Singulett bei - 9,02 ppm

^{19}F-NMR: Singulett bei -46,88 ppm

6. Reaktionen des $HN(SO_2-NSOF_2)_2$

Auf Grund der Acidität des Protons im $HN(SO_2NSOF_2)_2$ ist es möglich, auf einfachem Weg Substitutionen an der N-H-Bindung durchzuführen.

Durch Hydrolyse ist es möglich, das $N(SO_2NSOF_2)_2$-Anion als Tetraphenylphosphonium- bzw. arsoniumsalz abzufangen.

(70) $\phi_4MCl + HN(SO_2NSOF_2)_2 \longrightarrow [\phi_4M]^+[N(SO_2NSOF_2)_2]^- + HCl$

(M=P,As)

Die Salze sind farblose Festkörper, die bei 81°C (ϕ_4P-Salz) bzw. 67°C (ϕ_4As-Salz) schmelzen.

Für die Darstellung des Silbersalzes bietet sich die Umsetzung mit Silberoxid an

(71) $Ag_2O + 2\ HN(SO_2NSOF_2)_2 \longrightarrow 2\ AgN(SO_2NSOF_2)_2 + H_2O$

Der prinzipielle Nachteil dieser Reaktion liegt in der Bildung von Wasser, das wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des $N(SO_2NSOF_2)_2$-Ions zu Komplikationen führen kann.

Präparativ interessanter ist die Umsetzung mit dem Silbersalz der Trifluoressigsäure

(72) $CF_3C(O)OAg + HN(SO_2NSOF_2)_2 \longrightarrow AgN(SO_2NSOF_2)_2 + CF_3COOH$

Das Silbersalz fällt nach dieser Methode quantitativ an. Es ist ein farbloser, lichtempfindlicher Festkörper, der bei 211°C unter Zersetzung schmilzt.

Für die Darstellung des Lithiumsalzes kann die Umsetzung mit Lithiumcarbonat benutzt werden

(73) $Li_2CO_3 + 2\ HN(SO_2NSOF_2)_2 \longrightarrow 2\ LiN(SO_2NSOF_2)_2 + H_2O + CO_2$

Auch hier führt die Bildung von Wasser zu Nebenreaktionen. Eine bessere Methode zur Synthese ist die Umsetzung mit n-Butyllithium

(74) $n\text{-}C_4H_9Li + HN(SO_2NSOF_2)_2 \longrightarrow LiN(SO_2NSOF_2)_2 + C_4H_{10}$

Die Ausbeute ist quantitativ. Das Lithiumsalz ist ein farbloser Festkörper vom Schmelzpunkt 153°C (Zersetzung).

6.2. Experimenteller Teil

$[(C_6H_5)_4P]^+[N(SO_2NSOF_2)_2]^-$

Zu einer Lösung von 1 g (26 mMol) $(C_6H_5)_4PCl$ in 30 ml Wasser werden 0,6 g (17,5 mMol) $HN(SO_2NSOF_2)_2$ getropft. Der sofort ausfallende weiße Niederschlag wird noch 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird filtriert, der Rückstand wird dreimal mit Wasser gewaschen, aus Methanol/Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 1,2 g (100 %) Fp. : 81°C

Analyse : $C_{24}H_{20}F_4N_3O_6PS_4$ (681,66)

Ber.:	C 42.29	H 2.96	F 11.15	N 6.16	P 4.54	S 18.82
Gef.:	C 42.5	H 3.1	F 10.9	N 5.9	P 4.7	S 18.6

$[(C_6H_5)_4As^+[N(SO_2NSOF_2)_2]^-$

Zu einer Lösung von 1 g (24 mMol) $(C_6H_5)_4AsCl$ in 30 ml Wasser werden 0,8 g (23 mMol) $HN(SO_2NSOF_2)_2$ getropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben.

Ausbeute : 1,6 g (96 %) Fp.: 67°C

Analyse : $C_{24}H_{20}AsF_4N_3O_6S_4$ (725,61)

Ber.:	C 39.73	H 2.78	As 10.33	F 10.47	N 5.79	S 17.68
Gef.:	C 40.5	H 3.0	As 10.2	F 10.3	N 5.9	S 17.3

$AgN(SO_2NSOF_2)_2$

Das Silbersalz der Trifluoressigsäure wird durch Umsetzung von Silberoxid mit Trifluoressigsäure in Gegenwart einer äquimolaren Menge an Trifluoressigsäureanhydrid als wasserentziehendem Mittel dargestellt.
In einem lichtgeschützten Kolben werden zu einer Lösung von 1,3 g (60 mMol) $CF_3C(O)OAg$ in 10 ml CF_3COOH langsam 2 g (58 mMol) $HN(SO_2NSOF_2)_2$ getropft. Der sofort ausfallende weiße Niederschlag wird noch 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der Niederschlag abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute : 2,5 g (97 %) Fp. : 211°C (Zers.)

Analyse : $AgF_4N_3O_6S_4$ (450,14)
Ber.: F 16.88 N 9.33 S 28.49
Gef.: F 16.7 N 9.4 S 28.1

$LiN(SO_2NSOF_2)_2$

Zu einer 15 % Lösung von 0,2 g (31 mMol) $n\text{-}C_4H_9Li$ [93] in Hexan werden unter Kühlung auf -30°C 1,0 g (30 mMol) $HN(SO_2NSOF_2)_2$ getropft. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion wird noch 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der weiße Niederschlag unter Stickstoff abfiltriert,mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute : 1,0 g (96 %) Fp.: 153°C (Zers.)

Analyse : $F_4LiN_3O_6S_4$ (349,21)

Ber.: F 21.76 Li 1.99 N 12.03 S 36.73

Gef.: F 20.8 Li 2.3 N 11.8 S 36.1

6.3. Spektroskopischer Teil

IR-Spektren

$AgN(SO_2NSOF_2)_2$

Aufgenommen als Nujol- und Kel-F-Verreibung

1450 m, 1435 m, 1310 m, 1287 st, 1170 sst, 1110 sst, 1065 sst, 1050 sst, 1005 s, 880 st, 848 st, 800 sh, 705 s, 685 m, 00 sst, 578 st, 550 sh, 450 m, 410 sh, 375 (cm^{-1}) m.

$LiN(SO_2NSOF_2)_2$

Aufgenommen als Nujol- und Kel-F-Verreibung

1365 st, 1268 sst, 1205 sst, 1155 s, 1127 s, 1100 m, 1035 m, 975 st, 910 st, 845 m, 725 m, 640 s, 620 m, 590 sh, 540 s, 450 cm^{-1} m.

Eine eindeutige Zuordnung der Banden ist nicht möglich. Die Banden im Bereich von 1450 - 1050 cm^{-1} werden versuchsweise den SO_2- und NSO-Schwingungen zugeordnet.

IR-Spektren von $RN(SO_2NSOF_2)_2$-Verbindungen

$(C_6H_5)_4P^+$- und $(C_6H_5)_4As^+$-Salze als KBr-Presslinge vermessen

R=H	R= $(C_6H_5)_4P$	R= $(C_6H_5)_4As$
3310 sst		
1410 st	1408 sst	1410 sst
		1365 st
	1348 sst	1345 st
1320 sst		1335 st
	1225 st	1230 st
1220 st		1220 st
1180 s	1175 m	1190 s
1140 sst	1150 sst	1170 sst
1075 st	1071 sst	1082 sst
940 s	924 s	915 s
875 st	872 st	860 st
850 s	838 st	835 st
	825 m	822 s
790 sh	778 m	800 s
		775 s
710 s		720 s
690 m	672 m	670 s
640 s	650 sh	
595 st	592 m	590 m
555 sh	562 m	560 m
532 st	528 sst	540 m
		520 st
	500 s	
445 m	435 s	
387 s		

Die Banden des $(C_6H_5)_4P$- und des $(C_6H_5)_4As$- Ions sind ausgelassen worden.

Eine eindeutige Zuordnung kann nicht getroffen werden.

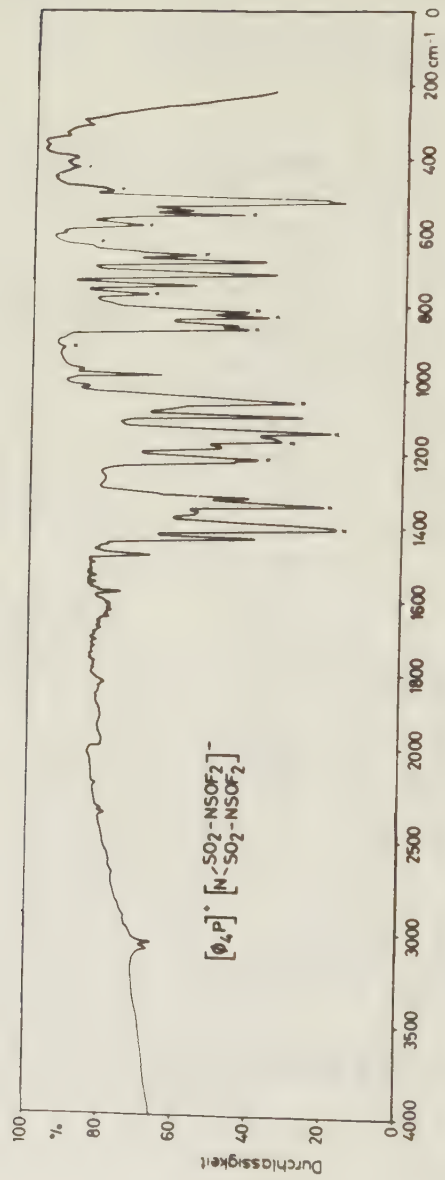


Abb. 10 : IR-Spektrum von $[(C_6H_5)_4P]^+[N(SO_2NSOF_2)_2]^-$
x=Banden des $N(SO_2NSOF_2)_2$-Ions

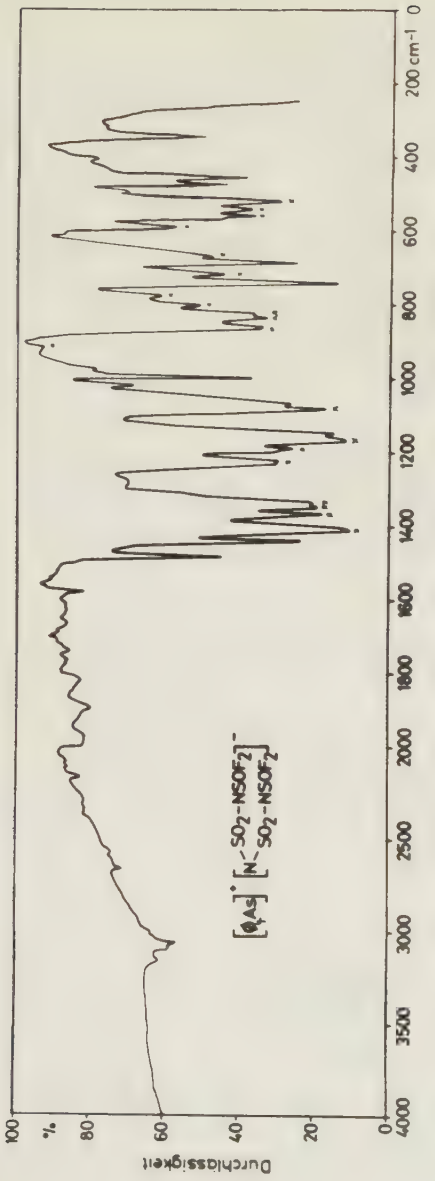


Abb. 11 : IR-Spektrum von $[(C_6H_5)_4As]^+[N(SO_2NSOF_2)_2]^-$
x≙ Banden des $N(SO_2NSOF_2)_2$-Ions

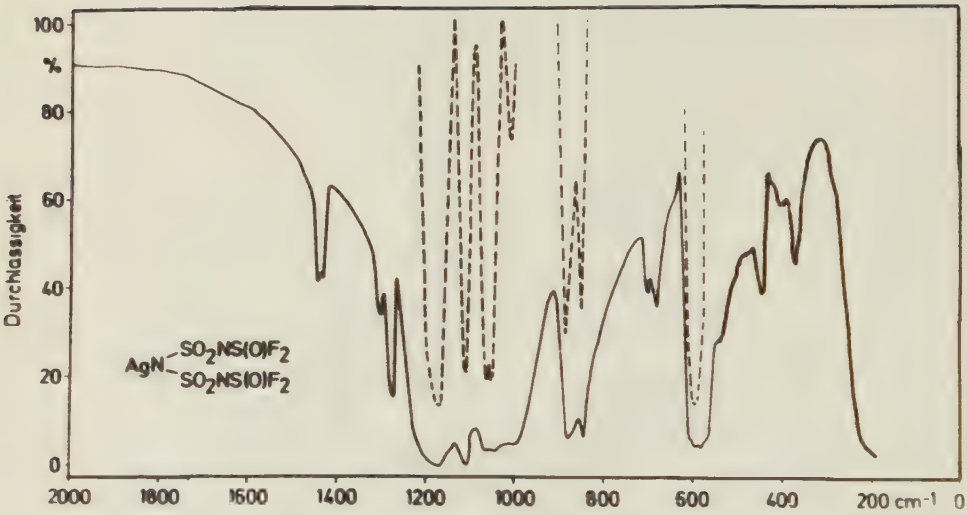


Abb. 12 : IR-Spektrum von $AgN[SO_2\text{-}NS(O)F_2]_2$

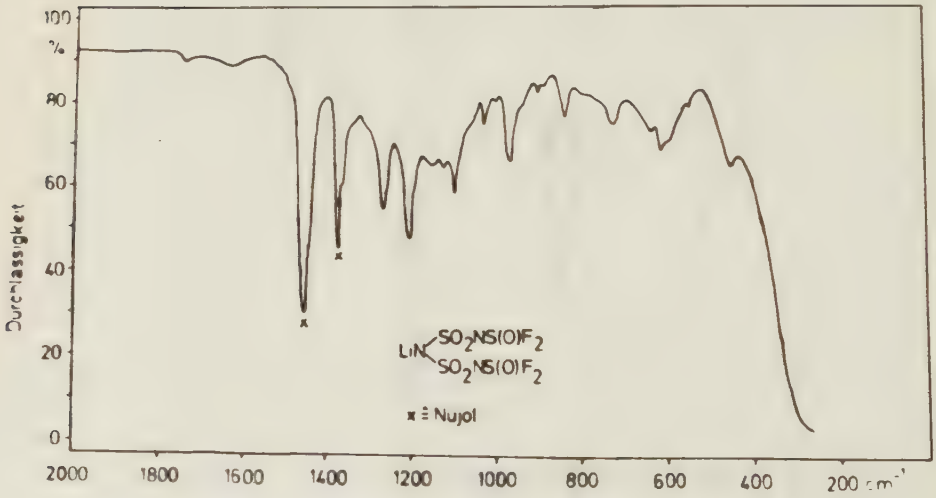


Abb. 13 : IR-Spektrum von $LiN[SO_2\text{-}NS(O)F_2]_2$

7. Ausführung der Messungen

Die Messungen der IR-Spektren erfolgten an Perkin-Elmer-Gitterspektrometern Modell 125 und 325. Die Registrierungen erfolgten vom kapillaren Film zwischen KBr-Platten.

Die ^{1}H und ^{19}F-NMR-Spektren wurden an einem Varian A 56/60 und an einem Bruker 60 E-Gerät aufgenommen. Einige ^{19}F-Messungen wurden an einem Bruker HX-8-Kerninduktions-spektrometer durchgeführt. Als externe Standards dienten $Si(CH_3)_4$ und CCl_3F.

Für die Aufnahme der Massenspektren standen ein Atlas CH 4 und ein Varian Mat-CH-5 Gerät zur Verfügung.

Das Mikroanalytische Labor BELLER, Göttingen, führte die Elementaranalysen aus.

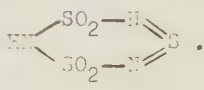
8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese neuer cyklischer und linearer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen und deren Charakterisierung mittels moderner physikalischer Untersuchungsmethoden beschrieben. Es wird ein Weg gezeigt, eine gezielte Kettenverlängerung bei linearen Schwefel-Stickstoff-Chlor-Verbindungen durchzuführen.

Durch Umsetzung von $Hg[NS(O)F_2]_2$ mit linearen Schwefel-Stickstoff-Chlor-Verbindungen können die neuen Substanzen $FSO_2-N=S[NS(O)F_2]_2$, $F_2(O)S=N-SO_2-N=S[NS(O)F_2]_2$, $F_2(O)S=N-C(O)-N=S(F)N=S(O)F_2$, $F_2(O)S=N-SO_2-N(H)-SO_2-N=S(O)F_2$ und $F_2(O)S=N-SO_2-N=S(O)F_2$ dargestellt werden.

Die Reaktion von $Hg(NSF_2)_2$ mit $-NSCl_2-$ und $-NSO_2Cl-$ Verbindungen führt nicht zu den entsprechenden $-NS(NSF_2)_2-$ und $-NSO_2NSF_2$-Verbindungen, sondern unter NSF-Abspaltung bilden sich die $-NSF_2-$ und $-NSO_2F$-Verbindungen. $Hg(NSF_2)_2$ bietet sich somit als Fluorierungsmittel für bestimmte S-Cl-Bindungen an.

Durch Umsetzung von $(CH_3)_3SiNSO$ mit FSO_2NSCl_2 wird die cyklische Verbindung $FSO_2-N_3S_3$ erhalten. Mögliche Strukturen werden diskutiert.

Die Reaktion von $(CH_3)_3SiNSO$ mit $HN(SO_2Cl)_2$ führt zum neuen Ringsystem  .

Durch Umsetzung von $[(CH_3)_3Si]_2N\text{-}CH_3$ mit FSO_2NSCl_2 oder $HN(SO_2Cl)_2$ wird $SO_2[N(Si(CH_3)_3][NCH_3Si(CH_3)_3]$ erhalten. Es ist das erste gemischte silylierte Sulfamidderivat.

Die Umsetzung von $HN(SO_2Cl)_2$ mit $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ führt bei tiefen Reaktionstemperaturen zu $HN[SO_2N(CH_3)_2]_2$, bei Raumtemperatur werden $ClSO_2N(CH_3)_2$ und $SO_2[N(CH_3)_2]_2$ erhalten.

Durch Reaktionen des aciden $HN(SO_2NSOF_2)_2$ werden die Derivate $RN(SO_2NSOF_2)_2$ dargestellt (R= Ag, Li, $(C_6H_5)_4P$ und $(C_6H_5)_4As$).

9.Literaturverzeichnis

1) O. Glemser, Angew. Chem. 75, 697(1963)

2) O. Glemser, Prep. Inorg. React. 1, 227 (1964)

3) O. Glemser, M. Fild, Halogen Chemistry 2, 1 (1967) Academic Press, London/ New York

4) O. Glemser, U. Biermann, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, II. Math.-Phys. Kl. 5, 65 (1968)

5) O. Glemser, Endeavour 28, 86 (1969)

6) O. Glemser, Int. J. Sulfur Chem. C 35(1971)

7) O. Glemser, R. Mews, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 333 (1972) Academic Press, London/ New York

8) S. P. von Halasz, O. Glemser in A. Senning, Sulfur in organic and inorganic Chemistry, S. 209, Marcel Dekker Inc. New York, 1971

9) C. E. Russ, I.B.Douglass, ibid. S.239

10) R. Mews , Dissertation Göttingen 1970

11) R. Mews, Z. Naturforsch. 28b, 99 (1973)

12) J.I.Darragh, D.W.Sharp, Chem. Comm. 864 (1968)

13) O. Glemser, U. Biermann, unveröffentlicht

14) O. Glemser, S.P. von Halasz, Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 393 (1969)

15) J.K. Ruff, Inorg. Chem. 5, 1787 (1966)

16) O. Glemser, R. Mews, H.W. Roesky, Chem.Ber. 102,1523(1969)

17) A.F.Clifford, J.W. Thompson, Inorg. Chem. 5,1424 (1966)

18) O. Glemser, R. Mews, H.W. Roesky, Chem. Comm. 914(1969)

19) R. Mews, O. Glemser, Chem. Ber. 102, 4188 (1969)

20) R. Mews, O. Glemser, Inorg. Nucl. Chem. Letters 6,35 (1970)

21) R. Mews, O. Glemser, Chem. Ber. 104, 645 (1971)

22) R. Mews, O. Glemser, Inorg. Nucl. Chem. Letters 7,823(1971)

23) M. Lustig, J.K. Ruff, Imorg. Chem. 4, 1444 (1965)

24) H.W.Roesky, Angew. Chem. 80, 626 (1968)

25) R.D. Dresdner, J. Merritt, J.P. Royal, Inorg. Chem. 4, 1228 (1965)

26) R.A. De Marco, J.M. Shreeve, Chem. Comm. 788 (1971)

27) R.A. De Marco, J.M. Shreeve, J. Fluorine Chem. 1,269(1971)

28) K.-D. Schmidt, Diplomarbeit Göttingen 1973

29) A.F. Clifford, G.P. Zeilenga, Inorg. Chem. 8, 1789 (1968)

30) H.W. Roesky, D.P.Babb, Angew. Chem. 81, 494 (1969)

31) I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, Veröff. in Vorbereitung

32) H.W. Roesy, R. Mews, Angew. Chem. 80, 235 (1968)

33) O. Glemser, S.P. von Halasz, U. Biermann, Inorg. Nucl. Chem. Letters 4, 591 (1968)

34) O. Glemser, S.P. von Halasz, Chem. Ber. 102, 3333 (1969)

35) S.P. von Halasz, O. Glemser, Chem. Ber. 103, 553 (1970)

36) M. Lustig, Inorg. Chem. 5, 1317 (1966)

37) H.W. Roesky, Angew. Chem. 80, 43 (1968)

38) O. Glemser, R. Mews, H.W. Roesky, unveröffentlicht

39) R.D. Cramer, J. Org. Chem. 26, 3476 (1961)

40) A. Haas, P. Schott, Angew. Chem. 79, 322 (1961)

41) A. Haas, P. Schott, Chem. Ber. 101, 3407 (1968)

42) R. Mews, O. Glemser, Inorg. Chem. 11, 2521 (1972)

43) R.D. Dresdner, J.S. Johar, J. Merritt, C.S. Patterson, Inorg. Chem. 4, 678 (1965)

44) J.S. Johar, R.D. Dresdner, Inorg. Chem. 7, 683 (1968)

45) W.C. Smith, C.W. Tullock,R.D. Smith, V.A. Engelhardt, J. Amer. Chem. Soc. 82, 551 (1960)

46) S.P. von Halasz, O. Glemser, Chem. Ber.104, 1247 (1971)

47) J.K. Ruff, M. Lustig, Inorg. Chem. 3, 1422 (1964)

48) O. Ruff, H. Jonas, Naturforsch. und. Med. in Deutschl. 1939-1946, 23, 182 (1948)

49) H. Jonas, Z. anorg. allg. Chem. 265, 273 (1951)

50) F.B. Dudley, G.H. Cady,D.F.Egges jr., J. Amer. Chem. Soc. 78, 1553 (1965)

51) E. Castellano, H.J. Schumacher, Z. phys. Chem. 40,51(1964)

52) O.J. Scherer, P. Schmitt, Chem. Ber. 101, 3302 (1968)

53) C.T. Ratcliffe, J.M. Shreeve, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5403 (1968)

54) R. Mews, O. Glemser, unveröffentlicht

55) E.W. Abel, D.A. Armitage, J. Chem. Soc. 3122 (1964)

56) M. Goehring, D. Voigt, Chem. Ber. 89, 1050 (1956)

57) Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd 11/2(Stickstoffverbindungen 2/3), S. 734, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958

58) D.A. Armitage, A.W. Sinden, J. inorg. nucl. Chem. 36, 993 (1974)

59) O. Glemser, R. Mews, S.P. von Halasz, Inorg. nucl. chem. Letters 5, 321 (1969)

60) W. Sundermeyer, A. Roland, K. Seppelt, Angew. Chem. 83, 443 (1971)

61) K. Seppelt, W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. 26b,65(1971)

62) A. Roland, W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. 27b,1102(1972)

63) H. Saran, Dissertation Göttingen 1973

64) R. Appel, E. Laßmann, Chem. Ber. 104,2246 (1971)

65) D.A. Armitage, A.W. Sinden, J. organomet. Chem. 44, C 43 (1972)

66) H.W. Roesky, L.F. Grimm, Angew. Chem. 84, 684 (1972)

67) H.W. Roesky, E. Janßen, Chemiker Ztg. 98, 260 (1974)

68) W. Lidy, W. Sundermeyer, W. Verbeek, Z. allg. anorg. Chem. 406, 228 (1974)

69) H.W. Roesky, H. Wiezer, Angew. Chem. 87, 254 (1975)

70) M. Becke-Goehring, G. Wunsch, Ann. 618, 43 (1958)

71) G. Schöning, private Mitteilung

72) K. Seppelt, W. Sundermeyer, Angew. Chem. 82,931(1970)

73) H.W. Roesky, Angew. Chem. 79, 724 (1967)

74) R.O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1707 (1944)
R.C. Osthoff, S.W. Kantor, Inorg. Synth. 5,55 (1957)

75) O.J. Scherer, P. Hornig, Angew. Chem. 78,776(1966)

76) U. Wannagat, H. Niederprüm, Chem.Ber. 94,1540(1961)

77) R. Appel, M. Becke-Goehring,G. Eisenhauer, J. Hartenstein, Chem. Ber. 95, 625 (1962)

78) R. Appel, G. Eisenhauer,Chem. Ber. 95, 1753 (1962)

79) M. Becke-Goehring, E. Fluck,Inorg. Synth. 8, 105 (1966)

80) J.K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 2108 (1967)

81) M. Becke- Goehring, P.B. Hormuth, Z. anorg. allg. Chem. 369, 105 (1969)

82) M. Becke-Goehring, P. Leineweber, Z. Naturforsch. 24 B, 1661 (1969)

83) M.Bousquet, M.O. Gryskiewicz-Trochimowski, Bull. Soc. Chim. France 1543 (1959)

84) J.M. Meußdoerffer, H. Niederprüm, Chemiker Ztg. 96, 582 (1972)

85) W. Schneider, H.-A. Lehmann, Z. anorg. allg. Chem. 354, 235 (1967)

86) H.-A. Lehmann, W. Schneider, R. Hiller, Z. anorg. allg. Chem. 365, 157 (1969)

87) H.W. Roesky, B. Kuhtz, Chem. Ber. 107, 1 (1974)

88) C. Jäckh, W. Sundermeyer, Angew. Chem. 86,442 (1974)

89) W. Buckendahl, unveröffentlicht

90) R. Behrend, Liebigs Ann. Chem. 222, 116 (1884)
W. Schneider, G. Kessler, H.-A- Lehmann, Z. anorg. allg. Chem. 356, 239 (1968)

91) R. Behrend, Ann. 222, 121 (1884)

92) A. Wohl, F. Koch, Ber. dtsch. chem.Ges. 43,3295(1910)
A. Meuwsen, J. Wilhelm, Z. anorg. allg. Chem. 302, 215 (1959)

93) Metallgesellschaft AG, Langelsheim/Harz

Lebenslauf

Am 25.November 1946 wurde ich als Sohn des Zahnarztes Dr. Wolfgang Buckendahl und seiner Ehefrau, der prakt. Ärztin Elisabeth B., geb. Kühne, in Rodewald, Kreis Neustadt/Rbg. geboren.

Nach dem Umzug nach Hannover besuchte ich dort von 1953 bis 1957 die Volksschule, von 1957 bis 1966 die Bismarck-Schule, Gymnasium für Jungen. Dort legte ich am 25.2.66 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1966 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Georg-August-Universität zu Göttingen und absolvierte am 22.10.69 das Diplom-Vorexamen.

Im Anschluß fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.Gg. Wagner am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen meine Diplomarbeit an, die ich mit dem Diplom-Hauptexamen im Oktober 1970 abschloß.

Anschließend entstand unter Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen die vorliegende Dissertation.

Im Dezember 1970 wurde mir die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Anorganisch-Chemischen Institut übertragen. Seit Februar 1973 bin ich dort wissenschaftlicher Assistent.

Meine akademischen Lehrer sind die Herren Professoren Bingel, Boldt, Brockmann, Deuring, Flammersfeld, Freund, Glemser, Haas, Hauffe, Hilsch, Jost, Kahlweit, Kaller, Klessinger, Kutzelnigg, Lüttke, v. Minnigerode, Pauly, Schmitt-Ott, Schöllkopf, Spiteller, Strehlow, Sundermeyer, Toennies, Troe, H.Wagner und Ziegler.